



## **MIKROMŰANYAGOK KÖRNYEZETI ELŐFORDULÁSÁNAK VIZSGÁLATA**

Doktori (PhD) értekezés

DOI: 10.54598/001310

**Bordós Gábor**

**Gödöllő**

**2021**

## **A doktori iskola**

**megnevezése:** Környezettudományi Doktori Iskola

**tudományága:** Környezettudomány

**vezetője:** Csákiné Dr. Michéli Erika  
egyetemi tanár, intézetigazgató  
Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem  
Környezettudományi Intézet

**Témavezető:** Dr. Szoboszlai Sándor  
egyetemi docens, tanszékvezető  
Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem  
Akvakultúra és Környezetbiztonsági Intézet  
Környezetbiztonsági Tanszék

.....  
Az iskolavezető jóváhagyása

.....  
A témavezető jóváhagyása

## TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	6
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	8
2.1. Műanyagtermelés és műanyag hulladékok.....	8
2.2. Mikroműanyagok keletkezése és típusaik.....	9
2.3. Mikroműanyagok előfordulása.....	10
2.3.1. Felszíni vizek.....	11
2.3.2. Üledékek.....	12
2.3.3. Egyéb környezeti mátrixok, élelmiszerek.....	13
2.4. A mikroműanyagok hatásai.....	14
2.5. Mikroműanyagok mintavételének módszerei.....	15
2.5.1. Vízminták.....	16
2.5.1.1. Mintavétel plankton hálóval.....	16
2.5.1.2. Mintavétel frakcionált szűréssel.....	19
2.5.2. Üledék minták.....	20
2.5.3. A mintavételi módszerek hatása a valós környezeti koncentrációk és a mérhető mikroműanyag tartalom közötti eltérésekre, a mérés pontosságára.....	22
2.6. Mikroműanyagok vizsgálatának módszerei: mintaelőkészítés, azonosítás és mennyiségi meghatározás.....	26
2.6.1. Mintaelőkészítés.....	26
2.6.1.1. Elválasztás.....	27
2.6.1.2. Oxidáció.....	28
2.6.2. A mintaelőkészítési módszerek értékelése az eredmények összehasonlíthatósága szempontjából.....	29
2.6.3. Azonosítás és mennyiségi meghatározás.....	32
3. ANYAG ÉS MÓDSZER.....	37
3.1. Környezeti mintavételek.....	37
3.1.1. Mintavételi pontok kijelölése.....	37
3.1.2. Mintavételi módszerek.....	39
3.1.2.1. Felszíni víz mintavétel.....	39
3.1.2.2. Üledék mintavétel.....	40
3.1.3. Mintaelőkészítési és vizsgálati módszerek.....	40
3.2. Mintavételi módszerfejlesztés és hatékonyság vizsgálat.....	41
3.2.1. A szűrt mintamennyiség és a szűrő pórusméret, mint hatékonysági jellemzők vizsgálata terepi körülmények között.....	41
3.2.1.1. Mintavételi eszköz és módszer.....	41
3.2.1.2. Mintaterületek kijelölése.....	43
3.2.1.3. Szűrőbetétek alkalmazhatóságának vizsgálata.....	44
3.2.2. A mikroműanyagok visszanyerési hatásfokának vizsgálata üzemi méretű modellrendszerben végzett mintavétel során.....	44
3.2.2.1. Referencia mikroműanyagok és előállításuk.....	45

3.2.2.2. A mikroműanyagok visszanyerési hatásfokának megállapítására vonatkozó mintavételi kísérletek beállítása .....	49
3.2.2.3. Mikroműanyagok azonosítása.....	50
3.2.2.4. Kiegészítő mérések .....	52
3.3. Mintaelőkészítési módszerfejlesztés és hatékonysági vizsgálat.....	53
3.3.1. A saját fejlesztésű „Small Volume Glass Separator (SVGS)” felépítése és működése ..	53
3.3.2. A mintaelőkészítés hatékonyságának vizsgálata laboratóriumi modellrendszerben..	54
3.3.2.1. Referencia mikroműanyagok .....	55
3.3.2.2. Modell oldatok .....	55
3.3.2.3. Mintaelőkészítési módszerek összehasonlítása .....	56
3.3.2.4. SVGS módszer hatékonyságának vizsgálata.....	58
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	59
4.1. Környezeti minták mikroműanyag tartalma.....	59
4.1.1. Vízminták .....	59
4.1.2. Üledékminták .....	62
4.2. Vízmintavételi módszerfejlesztés és hatékonyságvizsgálat .....	65
4.2.1. Szűrőbetétek alkalmazhatóságának vizsgálata terepi körülmények között.....	65
4.2.2. Mikroműanyagok visszanyerési hatásfoka üzemi méretű modellrendszerben .....	72
4.2.2.1. A kevertetés és a mintavételi mélység hatása .....	74
4.2.2.2. A részecskék anyagának és sűrűségének hatása .....	76
4.2.2.3. Részecskék méretének hatása.....	77
4.2.2.4. Részecskék alakjának hatása.....	78
4.2.2.5. Kiegészítő mérések többpontos teljesítményértékeléshez .....	79
4.2.2.6. A mintavételi hatásfok vizsgálatok különböző szempontjainak összehasonlítása..	80
4.3. A mintaelőkészítés hatékonyságának vizsgálata laboratóriumi modellrendszerben.....	81
4.3.1. Mintaelőkészítési módszerek összehasonlítása .....	83
4.3.2. A mintaelőkészítés hatásfokának vizsgálata az SVGS módszerrel.....	85
4.3.2.1. Részecskék méretének hatása.....	87
4.3.2.2. Anyagsűrűség és anyagtípus hatása .....	87
4.3.2.3. Mintaelőkészítési teljesítményértékelés különböző szempontjainak összehasonlítása .....	88
5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK.....	91
6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK, TÉZISEK .....	98
7. ÖSSZEFOGLALÁS .....	100
8. ENGLISH SUMMARY .....	102
1. sz. melléklet: Irodalomjegyzék .....	104
2. sz. melléklet: OECD 201 és OECD 303 modelloldat összetétele .....	112
Köszönetnyilvánítás .....	113

## RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy / Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
FT-NIR	Fourier-transform near-infrared spectroscopy / Fourier-transzformációs közeli infravörös spektroszkópia
GC-MS	Gas Chromatography Mass Spectrometry / Gázkromatográfia-tömegspektrometria
MKC	Mikrokristályos cellulóz
MPSS	Münich Plastic Sediment Separator / Müncheni Műanyag Üledék Elválasztó
NIR	Near-infrared spectroscopy / közeli infravörös spektroszkópia
NTU	Nephelometric Turbidity Unit / Zavarossági egység
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development / Gazdasági Együttműködési és Fejlesztési Szervezet
PA	Poliamid
PC	Polikarbonát
PE	Polietilén
PET	Poli(etilén-tereftalát)
POM	Polioximetilén
PP	Polipropilén
PS	Polisztirol
PVC	Polivinil-klorid
PVDC	Polivinilidén-klorid
RPM	Revolutions Per Minute / Percenkénti fordulatszám
SVGS	Small Volume Glass Separator / Kis térfogatú üveg elválasztó
TED-GC-MS	Thermal Extraction Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry / Termoextrakciós deszorpciós lépést követő gázkromatográfia-tömegspektrometria
VIS	Vizuális szelekció

## 1. BEVEZETÉS

Az emberiség műanyagfelhasználása az elmúlt évtizedekben folyamatosan növekszik, hiszen ezek az anyagok az életünk összes területén jelen vannak. Alkalmazásuk nélkül a jóléti társadalomban megszokott életszínvonal és kényelem, azaz az egyén szintjén értelmezett mindennapi idő- és energiamegtakarítás elképzelhetetlen. A műanyagok számos területen valóban hozzájárulnak életünk minőségének növeléséhez (pl. egyszerhasználatos orvosi eszközök, infrastruktúra vezeték rendszerek), sok esetben viszont szükségességüket, felhasználásuk körülményeit és fogyasztási szokásainkat célszerű lenne mérlegelni és újra tervezni (pl. eldobható csomagolóanyagok).

A nem megfelelő gyártói és fogyasztói magatartás, illetve a kiforrott hulladékkezelési technológiák hiánya miatt a műanyag hulladékok környezeti megjelenése sajnos mindennapos látvánnyá vált világszerte. Magyarországon a probléma sok esetben kevésbé szembeötlő, mint a tengerpartokon (különösen a dél-ázsiai régióban), azonban a tengeri műanyagszennyezés nagy arányban szárazföldi eredetű (ld. műanyag hulladék a Felső-Tiszán). A szemmel érzékelhető műanyag hulladékokon túl további problémát jelent az 5 mm-nél kisebb műanyagdarabok, az ún. mikroműanyagok megjelenése a környezetben. Ezen apró részecskék előfordulásának és esetleges káros hatásainak kutatása az utóbbi években a környezettudományok egyik fontos területévé vált, de a (mikro)műanyagok problémaköre egyre inkább a társadalmat is foglalkoztató témává vált. Az Eurobarométer felmérés 2020-ban közzé tett adatai szerint az európai lakosok mintegy 90%-a aggódik a mikroműanyagok környezeti hatásai miatt (HTTP 1), míg a népesség 48%-a hallott a mikroműanyagok élelmiszerekben való megjelenéséről (HTTP 2).

A kockázatok részletes megértéséhez elengedhetetlen a műanyag terhelés mértékének megismerése a különböző környezeti elemekben. A mikroműanyagok esetében ez különösen összetett feladat, hiszen nem egy konkrét anyagról, hanem eltérő paraméterekkel (méret, alak, anyagtípus és sűrűség) tág határok között változó anyagsoportról van szó. Világszerte számos helyről kimutatták előfordulásukat felszíni vizekben, üledékekben és élőlények szervezetében is, azonban édesvízi megjelenésükről rendelkezésre álló információink limitáltak. A tavak, folyók mikroműanyag terhelésének megismerése nem csak a fentebb említett tengerirányú transzport megértése miatt lenne fontos, hiszen maguknak az édesvízi rendszereknek is hatalmas jelentősége van a hétköznapi életünkben (pl. ivóvíztermelés, akvakultúra, öntözés), így jó minőségük létkérdés.

Az adatok komplex értékelhetőségét hátráltatja továbbá az is, hogy a mintavételi technikák, a mintaelőkészítési és vizsgálati módszerek eltérőek, így az eredmények sok esetben nem összehasonlíthatóak. Hozzájárul ehhez az egymástól eltérő mérettartományba eső részecskék

vizsgálata, illetve az eredmények különböző dimenzióban való feltüntetése (pl. részecskék számának vagy tömegének megadása adott térfogatú víztestben vagy adott felületű vízfelületen).

Az édesvízi mikroműanyag kutatások fentebb leírt hiányosságai miatt kutatásom során **célul tűztem ki**, hogy Kelet-Közép-Európában elsőként, Magyarországon felszíni vizekből és üledékeiből mintát gyűjtsék és a minták mikroműanyag tartalmát meghatározzam. Munkám során az egységesítés érdekében a vízmintavételi módszer fejlesztése, a mintavételi módszer hatékonyságára vonatkozó információk gyűjtése is céljaim között szerepelt. A mintavétel után a minták több mintaelőkészítési lépésen esnek át, amelyek szintén nem egységesek, illetve jelentős hibát okozhatnak az eredményekben. A minél pontosabb mikroműanyag koncentrációk megadása érdekében céлом volt újszerű víz minta előkészítő eszköz fejlesztése, valamint az eszköz hatékonyságának értékelése.

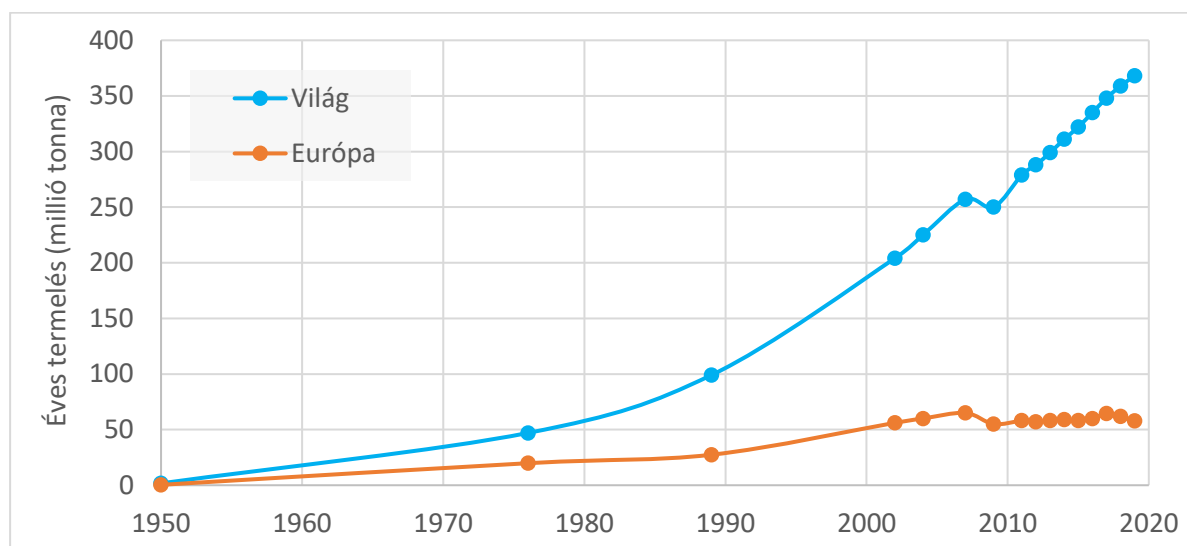
Doktori kutatásom során **az alábbi konkrét célokat határoztam meg:**

- felszíni víz és üledék minták gyűjtése és a minták mikroműanyag tartalmának vizsgálata természetes vizekben és halastavakban,
- minél nagyobb térfogatú mintát minél kisebb pórusú szűrőn gyűjtő mintavételi módszer fejlesztése és hatékonyságának értékelése a mikroműanyagok visszanyerhetőségének kvalitatív és kvantitatív meghatározása érdekében,
- kis térfogatú, költséghatékony és vegyszertakarékos mintaelőkészítési eszköz és módszer fejlesztése, hatékonyságuk értékelése a mikroműanyagok visszanyerésének kvalitatív és kvantitatív meghatározása érdekében.

## 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### 2.1. Műanyagtermelés és műanyag hulladékok

A műanyagok felfedezése és nagyüzemi gyártása a XX. század elejére datálható. A műanyagok makromolekuláris anyagok, ismétlődő egységekből (monomerekből) felépített polimerek, amelyekhez jellemzően egyéb anyagokat, adalékokat vagy társító anyagokat adnak a felhasználási igényektől függően (PUKÁNSZKY & MÓCZÓ, 2011). Sokoldalúságuk, ellenállóságuk, kis súlyuk miatt a XXI. században a hétköznapi élet elengedhetetlenek tűnő részét képezik. Jól mutatja ezt az elmúlt évtizedekben a műanyaggyártásra jellemző exponenciálisan növekvő termelés. Ahogy az **1. ábrán** látható, 2019-ben világszerte közel 400 millió tonna műanyagot gyártottak. 2000-ben az éves termelés ennek mindössze a fele volt. Európában az utóbbi 20 évben a termelés volumene alig változik, kb. 60 millió tonna évente (HTTP 3).



**1. ábra:** Éves műanyagtermelés világszinten és Európában (HTTP 3).

A legnagyobb mennyiségben gyártott műanyagokat és jellemző felhasználási területüket az **1. táblázatban** szemléltetem. A legnagyobb műanyag-felhasználó szektor a csomagolóipar. A leggyártott műanyagok 40%-át itt használják fel, ez összesen 24 millió tonna anyagot jelent az Európa Unióban. Ezek jellemzően egyszer használatos termékek, tehát jellemzően a gyártás évében hulladékká válnak. Ennél a mennyiségnél alig több, összesen 29 millió tonna műanyag hulladékot dolgoznak fel évente Európában (ideértve a lerakást is), a különbség 5 millió tonna (HTTP 3). Feltételezhető, hogy az egyéb iparágakban gyártott műanyagokból évente ennél nagyobb mennyiségű hulladék keletkezik. Ez arra utal, hogy a műanyag hulladék egy része sosem kerül be a hulladékkezelő és -hasznosító rendszerekbe, életútjuk a környezetben végződik. A széles körben elterjedt műanyag típusok igen ellenállóak a különböző környezeti hatásokkal szemben, ennek a



perzisztenciának a következtében halmozódott fel nagy mennyiségű műanyag hulladék mind a szárazföldi, mind a tengeri környezetben (BARNES ET AL., 2009). A nagyobb méretű műanyag hulladékok környezeti megjelenése manapság a világ szinte minden pontján érzékelhető.

**1. táblázat:** Legnagyobb mennyiségben gyártott műanyagok és jellemző felhasználási területük (HTTP 3).

Anyagtípus megnevezése	Anyagtípus rövidítése	Éves gyártott mennyiség (Mt)*	Jellemző felhasználási szektor	Jellemző termékek
Polietilén	PE	17,3	Csomagolóipar, építőipar, agrárium	Élelmiszer csomagolások, zacskók, tálcák, agrofóliák, flakonok, csövek, háztartási termékek
Polipropilén	PP	11,3	Csomagolóipar, autóipar, építőipar, agrárium, háztartás	Élelmiszer csomagolások, kupakok, tárolódobozok, csövek, autóiipari elemek
Poli(vinil-klorid)	PVC	5,8	Építőipar, csomagolóipar, háztartás	Ablakkeretek, csövek, tömlők, padlóburkolatok, kábel szigetelések
Poliuretán	PUR	4,6	Építőipar, autóipar	Szigetelő anyagok, matracok, szivacsok
Poli(etilén-tereftalát)	PET	4,6	Csomagolóipar	Flakonok
Polisztirol	PS	3,6	Csomagolóipar, építőipar, háztartás	Élelmiszer csomagolások, szigetelő anyagok, szemüvegkeretek

\*Európai Unió 28 tagállama + Norvégia + Svájc

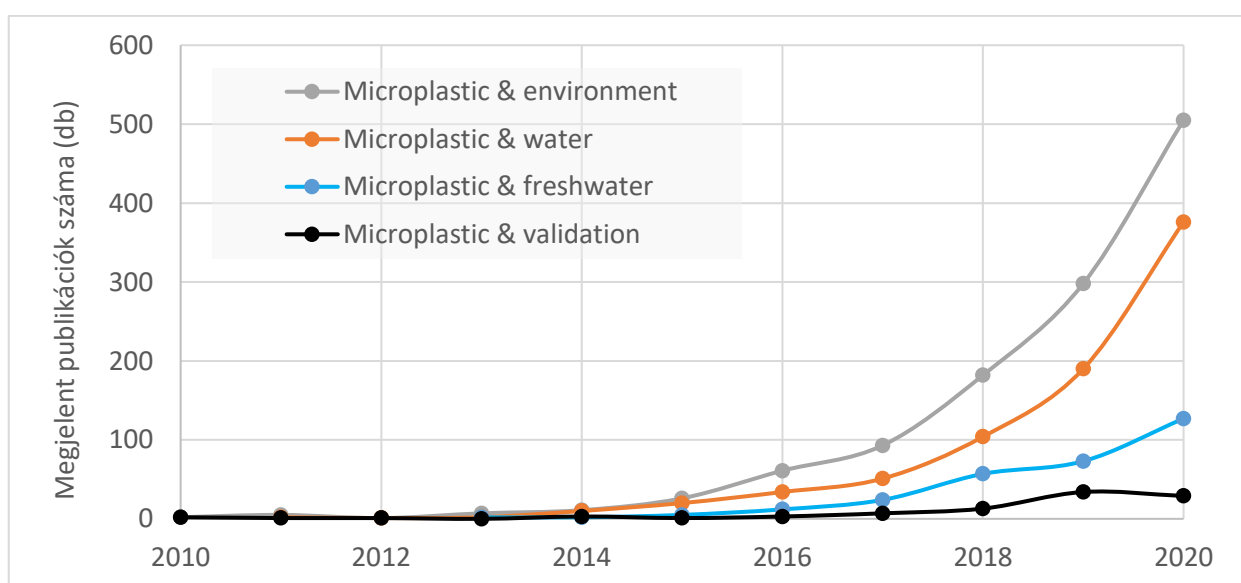
## 2.2. Mikroműanyagok keletkezése és típusaik

A mikroműanyag kifejezés az elaprózódó műanyag hulladék méretére utal. Az *elsődleges mikroműanyagok* az ipari termelésben eredendően kisméretűre és kívánt alakúra (jellemzően gömbölyűre) gyártott, formázott termékek. Ezek az anyagok további műanyag termék előállításának kiindulópontjai vagy közvetlenül fogyasztói termékekben (pl. bőrhámlasztó készítményekben, fogkrémekben) koptató hatású anyagként alkalmazott adalékok. A *másodlagos mikroműanyagok* a környezetbe kikerülő és ott aprózódó hulladékból származnak. A műanyagok szétesése mechanikai, kémiai, fizikai és biológiai folyamatok eredménye. Ezek közül nagyon jelentős tényező az ultraibolya sugárzás, az UV-B (~295-315 nm) és az UV-A (~315-400 nm) tartományban (SHAH ET AL., 2008), amely az oxigénatomoknak a polimerláncba való beépüléséhez szükséges aktiválási energiát biztosítja (WEBB ET AL., 2015). Ez a folyamat lánchasadást eredményez, így egyre apróbb műanyag fragmentumok keletkeznek (fotodegradáció). A hagyományos, kőolaj alapú műanyagok esetében a polimerláncok szétesése végbemegy ugyan, de ezt nem követi azonos ütemben a biológiai lebomlás, mert a keletkező fragmentumok molekulatömege még mindig a mikrobiológiai hozzáférhetőség feletti érték lehet. Ez a tényező lehet az egyik fő oka a mikroműanyagok környezetben való megjelenésének, felhalmozódásának.

Jelenleg nincs olyan jogi szabályozás, amely a pontos méretkategóriákat definiálná, de általánosan elfogadott, hogy az 5 mm-nél kisebb részecskéket nevezzük mikroműanyagoknak. Ezen széles mérettartományon belül 5 mm és 1 mm között nagy mikroműanyagokról (*large microplastics*), míg 1 mm és 1 µm között kis mikroműanyagokról (*small microplastics*) beszélünk (GESAMP, 2016; HORTON ET AL., 2017). Az 1 µm-nél kisebb részecskéket nanoműanyagoknak nevezik (GIGAULT ET AL., 2018; FRIAS & NASH, 2019; HILDEBRANDT ET AL., 2020), de bizonyos esetben ezt a definíciót a 100 nm-nél kisebb részecskékre használják (EFSA 2016, SCHWAFERTS ET AL., 2019).

### 2.3. Mikroműanyagok előfordulása

Apró műanyagdarabokat elsőként a tengerekben figyeltek meg az 1970-es években (GESAMP, 2015), azonban a mikroműanyag kifejezést csupán a 2000-es években használták először (THOMPSON et al., 2004). Azóta megjelenésük számos környezeti mátrixban, élő szervezetben és élelmiszerben bizonyított. A téma kutatása 2010-től intenzíven zajlik, ahogy azt a **2. ábrán** az évente megjelenő összes publikáció számának változása mutatja („*microplastic & environment*” keresési feltétel). Megfigyelésükben, azonosításukban és a szennyezés felszámolásában nehézséget jelent, hogy a mikroműanyagok darabszámukat tekintve jóval felülmúlják a nagyobb műanyag hulladék mennyiségét, de tömegarányuk fordítva alakul a még el nem aprózódott műanyag hulladékokhoz képest (BROWNE ET AL., 2010). Hozzájárul ehhez az is, hogy hiányoznak az egységesített, szabványosítást megalapozó, körvizsgálati módszerek, ahogy ezt a **2. ábrán** a „*microplastic & validation*” keresési feltételre kapott kis számú eredmény mutatja.



**2. ábra:** Évente megjelenő publikációk száma különböző keresési feltételek alapján ábrázolva a sciencedirect.com oldalon a cím, kivonat és kulcsszó mezőben futtatott keresések alapján.

### 2.3.1. Felszíni vizek

A témában megjelenő publikációkat tanulmányozva szembeötlő, hogy a legtöbb esetben tengeri környezetben (nyílt vizeken vagy partközelen egyaránt) végzett mikroműanyag vizsgálati beszámolók dominálnak. A **2. ábráról** megállapítható az a tendencia, hogy a mikroműanyagok előfordulását eddig első sorban tengerekben és óceánokban vizsgálták, hiszen a „*microplastic & water*” keresési feltételre jelentősen nagyobb számú eredményt kapunk, mint a „*microplastic & freshwater*” keresésre. Emellett elmondható, hogy az elmúlt években nem csak a tengereket, de a szárazföldi felszíni víztesteket (tavakat, folyókat) vizsgáló tanulmányok éves száma is dinamikusan növekszik. Dolgozatomban elsősorban az Európában végzett mérési eredmények áttekintésére töreksem, hiszen az általam vizsgált terület is ebben a földrajzi régióban helyezkedik el. Az édesvizek minősége a kontinensen kiemelt fontosságú, mert amellett, hogy mindennapi életünk szorosan kötődik ezekhez a területekhez (pl. ivóvíztermelés, tógazdasági haltenyésztés, öntözés), a folyók lehetnek a műanyag hulladék legjelentősebb szállítói. A Duna ausztriai szakaszán végrehajtott mérések alapján évente több mint 1500 tonna, 500 µm-nél nagyobb méretű mikroműanyag kerülhet a Fekete-tengerbe (LECHNER ET AL., 2014). Németországban a Rajnában 1L mintavételi ponton vizsgálták a 300 µm fölötti mikroműanyagok jelenlétét. Az összes mintát szennyezettnek találták. A minták vizsgálati eredménye alapján átlagosan 1-10 részecske volt kimutatható 1 m<sup>3</sup> vízben. A csúcskoncentráció (22 részecske/m<sup>3</sup>) a Ruhr-vidék iparosodott területén jelentkezett. A leggyakoribb műanyag típusok a polisztirol (PS) és polipropilén (PP) voltak. (MANI ET AL., 2015). Az Elba folyón vett mintákban átlagosan 5,6 műanyag részecskét találtak köbméterenként, amelyek 150 µm-nél nagyobb polietilén (PE) és PP részecskék voltak (SCHERER ET AL., 2020). Svájci folyók vizsgálata során 0,1-6,5 részecske/m<sup>3</sup> közötti eredmények mutatkoztak a 300 µm-nél nagyobb mérettartományban. A legnagyobb értéket (64 részecske/m<sup>3</sup>) csapadékesemény után mérték. A leggyakoribb anyag típus a PE volt (62%), de PP (15%) és PS (12%) is jelentős mennyiségben megjelent (FAURE ET AL., 2015).

Európában nem csak e jelentős méretű folyókról, hanem tavak terheltségéről is rendelkezésre állnak adatok. Olaszországban a Chiusi-tó és Bolsena-tó vizét vizsgálták. Ezek a helyszíneken a 300 µm-nél nagyobb mikroműanyagokat jóval kisebb koncentrációban, mindössze 0,2-4,1 részecske/m<sup>3</sup> mennyiségben mutatták ki (FISCHER ET AL., 2016). Svájc hat legnagyobb taván végzett mikroműanyag vizsgálatok során szintén 300 µm és 5 mm közötti mérettartományban vizsgálták a mikroműanyagok megjelenését, azonban koncentrációjukat nem térfogategységre, hanem egységnyi vízfelületre vonatkoztatva közölték. Átlagosan 91000 részecskét találtak egy négyzetkilométer vízfelületen, a legnagyobb koncentráció 220000 részecske/km<sup>2</sup> volt (FAURE ET AL., 2015). Ezen értékek elméletileg átszámolhatóak térfogategységre, azonban a számítás jelentős hibával terhelt lehet. Amennyiben a hullámozás és

vontatási sebesség által okozott hatásokat elhanyagolhatónak tekintjük és azt feltételezzük, hogy a mintavételhez használt háló 60x18 cm-es szájnyílása teljes egészében a vízbe merül, az  $1,8 \times 10^5 \text{ m}^3$  vízmintát jelent  $1 \text{ km}^2$ -en. Ezek alapján az eredményeket átváltva azt kapjuk, hogy a legterheltebb mintában is mindössze 1,22 részecske jelent meg  $1 \text{ m}^3$  vízben.

**A fenti adatokból látható, hogy az eredmények változatos mérettartományban és különböző mértékegységben kerülnek megadásra, így azok összehasonlítása sok esetben nem lehetséges.** Az eltérő dimenziók oka a mintavételi és vizsgálati technikák sokfélesége, amelyekre részletesen a 2.5.1. és 2.6. fejezetben térek ki.

### 2.3.2. Üledékek

A felszíni vizekbe jutó mikroműanyagok különböző folyamatok révén bekerülhetnek az üledékbe és ott hosszabb távon felhalmozódhatnak. Nem csak a víznél nagyobb sűrűségű műanyagok (pl. polietilén-tereftalánt [PET], polivinil-klorid [PVC]) ülepedhetnek ki. A kisebb sűrűségű anyagok az elhalt szerves törmelékkel (*marine snow*) vagy mikrobiális kolonizáció (*biofouling*) révén megnövekedett sűrűségük miatt is bekerülhetnek az üledékbe (WRIGHT ET AL., 2013).

Az üledékmintákat gyűjthetik vízpartról vagy a vízoszlop alól a mederanyagból. Parti üledékeket vizsgálva olaszországi tavakban 112-266 részecske jelent meg egy kg üledékben. A vizsgálat eredményeit a szerzők felületegységre vonatkoztatva is megadták, ez 1922-2462 részecske/ $\text{m}^2$  értéknek felel meg (FISCHER ET AL., 2016). A Garda-tó északi partvonala mentén az üledékben négyzetméterenként 483-1108, míg déli oldalán 8-108, jellemzően PE, PP és PS anyagú részecskét azonosítottak kutatók (IMHOF ET AL., 2013). Svájci vizsgálatok a tóparti üledékekben négyzetméterenként 320-2500 részecskét becsülnek (FAURE ET AL., 2015), míg Németországban a Rajna mentén közel 4000 részecske/kg koncentrációt is elért a szennyezés. Ezekben a mintákban is a PE, PP és PS anyagok voltak a leggyakoribban, jellemzően az azonosított részecskék 90%-t tették ki. Ezeken túl megjelent PVC, PET és poliamid (PA) is (KLEIN ET AL., 2015).

Mederüledékek vizsgálatáról hasonló mennyiségű adat érhető el európai viszonylatban. A velencei lagúnában 672-2175 részecske/kg tartományban mozgó eredményeket mutattak a vizsgált minták, a legjellemzőbb anyag típusok a PE és PP voltak (VIANELLO ET AL., 2013). Holland csatornák üledékeiben átlagosan 2071 részecske (min. 132, max. 10500 db) jelent meg kilogrammonként, de az azonosított műanyag típusokat nem részletezik (LESLIE ET AL., 2017). Németországban az Elba folyóból vett mintákban térfogategységben jelentik a vizsgálati eredményeket:  $3350000 \text{ részecske/m}^3$  koncentrációt mértek a  $125 \mu\text{m}$ -nél nagyobb frakcióban. A szerzők megadják az üledék átlagos sűrűségét ( $2,17 \text{ kg/cm}^3$ ), így kiszámolható, hogy eredményeik

közelítéssel 1544 részecske/kg koncentrációnak felelnek meg. Más típusú azonosítási technikát alkalmazva (pirolízis gázkromatográfia-tömegspektrometria, ld. 2.6.3. fejezet) a mikroműanyagok tömegarányát is megadják:  $21,4 \text{ g/m}^3$  125  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb és  $119 \text{ g/m}^3$  20-125  $\mu\text{m}$  mérettartományba eső részecskét azonosítottak. Ezek az értékek átszámolva 0,001 és 0,055 részecske/kg értéknek felelnek meg. Az azonosított anyagtipusok között megjelennek a nagyobb sűrűségű műanyagok (pl. PVC, PET) is (SCHERER ET AL., 2020). A nagyobb sűrűségű műanyagok koncentrációja a mederüledékben azok kiülepedésére és felhalmozódására utalhat. Ez a jelenség lehet a magyarázat arra is, hogy a vízparton vett üledékmintákban inkább a víznél kisebb sűrűségű és így jellemzően a felszínen lebegő, hullámzással kimosott műanyagtipusok mutathatók ki.

**Az üledékminták eredményeit a vízminták eredményeihez hasonlóan nehezen lehet összehasonlítani.** Ez a mértékegységekben is észrevehető, hiszen egyaránt találunk eredményeket felületegységre és tömegegységre vonatkoztatva. Ezen túl jellemző itt is, hogy a mintavételi és vizsgálati módszerek jelentősen eltérhetnek (pl. eltérő üledékfrakciók vizsgálata), amelyekre részletesen a 2.5.2. és 2.6. fejezetben térek ki.

### 2.3.3. Egyéb környezeti mátrixok, élelmiszerek

A szárazföldi eredetű hulladékon túl a szennyvíztisztítók a felszíni vizekbe és így az üledékekbe is jutó mikroműanyagok egyik jelentős forrásai (ESTAHBANATI & FAHRENFELD, 2016). Annak ellenére, hogy az alkalmazott technológiai lépések a szennyvíztisztító telepekre érkező mikroműanyagok akár 90%-át is eltávolíthatják (a szennyvíziszapban koncentrálnak), a tisztított szennyvízben jelentkező koncentrációk így is jóval nagyobbak, mint a felszíni vizek értékei (CARR ET AL., 2016; MAHON ET AL., 2017; LARES ET AL., 2018). Ezek a mikroműanyagok elsősorban a háztartásokban a mindennapi élet részét képező anyagokból származnak, így a műszálas ruhák mosásának és szárításának révén poliszter szálak (PES) (BROWNE ET AL., 2011), valamint kozmetikumokban használt mikrogyöngyök kerülhetnek be az élővizekbe a tisztított szennyvízzel (KALCIKOVA ET AL., 2017). A felszíni vizekben dominánsan megjelenő mikroműanyag típusok (PE, PP, PS) a szennyvizekre is jellemzőek (MINTENIG ET AL., 2017). A városi területekről a felszíni vizekbe nem csak szennyvíztisztítókra keresztül érkező szennyezés, hanem a közvetlen felszíni lefolyás (*urban runoff*) vagy az elválasztott csatornarendszeren keresztül érkező csapadékvíz (*stormwater discharge*) is jelentős mennyiségű mikroműanyagot szállíthat (LIU ET AL., 2019).

Az elmúlt években a mikroműanyagok levegőmintákban való megjelenéséről is beszámolnak (CHEN G. ET AL., 2020). Számos tanulmány áll rendelkezésre arról, hogy az élőlények szervezetébe is bejutnak, akár közvetlen emberi fogyasztásra szánt termékek esetében

is (pl. *Mytilus edulis* – ehető kékagyló) (VAN CAUWENBERGHE ET AL., 2015; EFSA, 2016). Élelmiszereinkben, így ivóvízben (MINTENIG ET AL., 2014; MINTENIG ET AL., 2019; KIRSTEIN ET AL., 2020), palackozott vízben (MASON ET AL., 2018; SCHYMANSKI ET AL., 2018) és tengeri sóban (KIM ET AL., 2018) is megjelennek ezek az anyagok. Ivóvízmintákban 0,007 részecske/L (MINTENIG ET AL., 2014), míg palackozott vízmintákban 10,4 részecske/L mikroműanyag volt kimutatható (MASON ET AL., 2018). Kagyló minták egy grammjában 0,2-1,2 részecske jelent meg (VAN CAUWENBERGHE ET AL., 2015), tengeri só mintákban pedig 1674 részecske lehet kilogrammonként (KIM ET AL., 2018).

A mikroműanyagok megjelenése a közvetlen emberi fogyasztásra alkalmas élőlényekben, az élelmiszerekben és a környezeti, ill. beltéri levegőben előre vetíti az emberi szervezetben való előfordulásukat is. Az elmúlt években erre közvetlen bizonyítékok is rámutattak, hiszen megjelenésüket emberi ürülékben (SCHWABL ET AL., 2019) és méhlepényben (RAGUSA ET AL., 2021) is igazolták.

#### 2.4. A mikroműanyagok hatásai

A mikroműanyagok széles körű megjelenése előtérbe helyezi az általuk okozott potenciálisan káros hatások vizsgálatát az élőlények szervezetében. A mikroműanyag kifejezés egy igen széles anyagcsoportot takar: a rengetegféle kiindulási polimer, a műanyagok öregedése (*aging*), a változatos formák és méretek, amelyek a gyártás és a környezeti aprózódás során létrejönnek, mind-mind befolyásolják ezen szennyezők fizikai és kémiai tulajdonságait. Ennek fényében joggal feltételezhető, hogy a biológiai hatások is különbözőek lehetnek. Az anyagcsoportra jellemző sokféleség, az előfordulásukra vonatkozó információhiány, és **a nem egységes módszerekkel mért, így a nehezen vagy egyáltalán nem összehasonlítható eredmények miatt a mai napig átfogó ökológiai- és humánegészségügyi kockázatbecslés nem jött létre a mikroműanyagok vonatkozásában.**

Ugyanakkor a tapasztalatok szerint a mikroműanyagok jelentős kockázatot jelenthetnek a szárazföldi és vízi élőlényekre egyaránt. Az elmúlt évek tanulmányai egyrészt fizikai hatásukat mutatták; a lenyelt műanyagok az állatok testében különböző sérüléseket okoztak (alakjuk, sűrűségük és méretük miatt). Fizikai hatásukat potenciális felhalmozódásuk és transzlokációjuk is befolyásolja. A (mikro)műanyagok képesek az emésztőszervek akár teljes elzáródását előidézni, ahogy az a **3. ábrán** is látható, de az érdes részecskék koptathatják is a tápcsatorna felületét, illetve képesek a szövetekbe beágyazódni. Csökkenhet az enzimtermelés és a táplálkozási aktivitás. A tápanyagok nehezebb felszívódását idézhetik elő, mely növekedési zavarokat okozhat. A reprodukciós folyamatokra is hatással lehetnek; csökkenhet a szteroid hormon szint, kitolódhat a peteérés (WRIGHT ET AL., 2013).



**3. ábra:** A tápcsatornába kerülő és azt eltömítő műanyag részecskék az élőlény pusztulásához vezethetnek (Laysan albatrosz, *Phoebastria immutabilis*, Csendes-Óceán, YOUNG ET AL., 2009).

A mikroműanyagok lenyelése által okozott fizikai veszélyeken túl az elmúlt években egyre több kutatás irányul az általuk hordozott kémiai veszély feltérképezésére, amiben bizonyos szennyezőanyag-promoterek lehetnek. Ennek egyik lehetséges útja a gyártás során felhasznált, többnyire mérgező vagy hormonháztartást zavaró anyagok (pl. biszfenol-A, ftalátok, égésgátlóként alkalmazott polibrómozott-bifenil-éterek) kioldódása (SAAL ET AL., 2008). Ezen túlmenően a mikroplasztikok felületén a vizekben már jelen lévő perzisztens szerves szennyezők (pl. növényvédő szerek, policiklusos aromás szénhidrogének és poliklórozott bifenilek) adszorbeálódhatnak, hiszen ezeknek a vegyületeknek a víz-polimer megoszlási hányadosa nagy a polimerek javára (ANDRADY, 2011; VAN ET AL., 2012). A vegyi szennyezőanyagokon túl a mikroműanyagok humán- és állatpatogén mikroorganizmusok vektorai is lehetnek, azaz nagy távolság megtételére alkalmas transzport mechanizmust jelentenek (BOWLEY ET AL., 2021).

## 2.5. Mikroműanyagok mintavételének módszerei

A 2.3. fejezetben bemutattam a felszíni vizek és üledékek mikroműanyag vizsgálati eredményeit, elsősorban Európára összpontosítva. Az eredményekből látható, hogy a mért koncentrációk relatíve kicsik, éppen ezért fontos a nagy mennyiségű minta gyűjtése, melyet

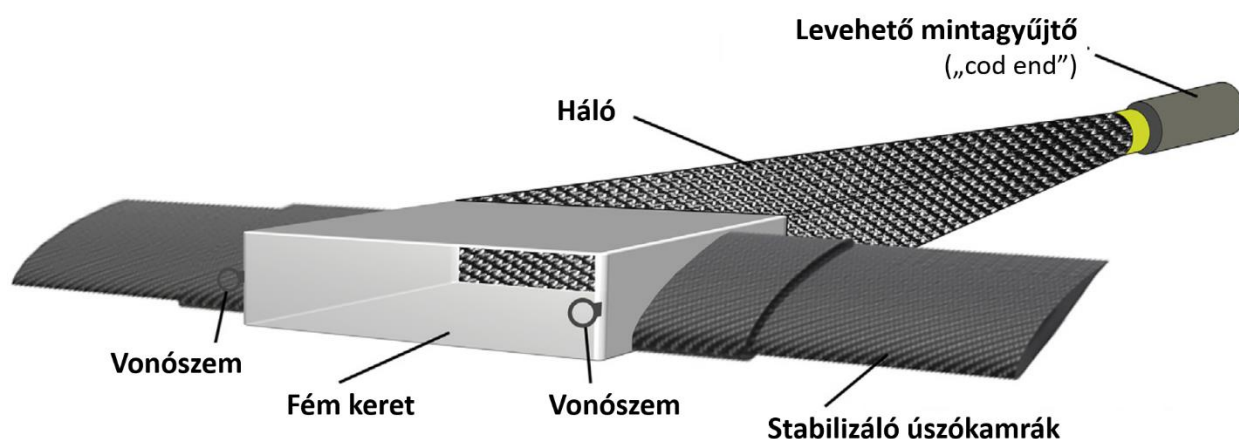
szűréssel érhetünk el. Ebben az alfejezetben a különböző mintavételi módszerek ismertetésén keresztül rávilágítok arra, hogy milyen okai lehetnek az eredmények dimenziójában mutatkozó eltéréseknek, hibáknak, ami egyben gátolja a mért értékek összehasonlíthatóságát.

## 2.5.1. Vízminták

### 2.5.1.1. Mintavétel plankton hálóval

Az első mikroműanyag vizsgálatok a tengeri környezethez kötődnek. Az apró műanyagrészeket véletlenül fedezték fel közel 50 évvel ezelőtt, miközben a Sargasso-tenger egyedi felszínközeli ökoszisztémáját (*Sargassum*) mintázták planktonhálók segítségével (CARPENTER & SMITH, 1972). A tengerek és óceánok víz mintázásának azóta is a legfőbb eszköze a planktonháló. Többféle kialakítás létezik, de a legjellemzőbb az ún. manta-háló (*manta net*), anyagára (nylon) egy helyen található utalás (CRAWFORD & QUINN, 2017). A tavak, folyók mintázásában is gyakran használt eszköz. A fém kerethez kétoldról úszótestek csatlakoznak, innen ered az atlanti ördögrájára (*Mobula birostris*, korábbi nevén *Manta birostris*) utaló kifejezés. A manta-hálót a **4. ábrán** szemléltetem. A 2.3.1. fejezetben bemutatott európai mérésekhez a hálót egy jellemzően 60x18 cm-es fém kerethez erősítik, a szájnylásban mechanikus áramlásmérőt helyeznek el az átszűrt víztérfogat mérésére. Az alkalmazott háló pórusátmérője számos publikációban 300  $\mu\text{m}$  volt (FAURE ET AL., 2015; MANI ET AL., 2015.; FISCHER ET AL., 2016).

Az alkalmazott háló pórusátmérője, illetve a keret mérete és alakja azonban több esetben eltérő lehet. Gyakori a 333  $\mu\text{m}$  pórusú háló használata (MASURA ET AL., 2015; STOCK ET AL., 2019), de teljesen egyedi megoldások is léteznek. Az ausztriai Duna szakasz mintázása során 500  $\mu\text{m}$  pórusú és 50 cm szájnylású hálót használtak. A kör alakú nyílás teljes egészében a felszín alá merült, míg a manta-hálónál ez nem jellemző a stabilizáló úszókamrák miatt. Szintén kör alakú, teljesen a vízfelszín alá merülő hálót használtak Németországban az Elbán, de a szájnylás csupán 17 cm átmérőjű, a háló 150  $\mu\text{m}$  pórusú volt (SCHERER ET AL., 2020).



**4. ábra:** Plankton háló (manta háló) felszíni víz minták gyűjtésére (CRAWFORD & QUINN, 2017).



A fentebb ismertetett módszerek alkalmazása során a mintát a háló méretének megfelelő mélységből gyűjtik közvetlenül a vízfelszínről. A planktonhálót egy ausztriai mintázás során úgy módosították, hogy ne csak a felszínről, hanem a vízoszlop közepéről, valamint a mederfenék feletti rétegből is gyűjtse a mintát. A felszínen és a vízoszlop közepén alkalmazott, két egymás mellett elhelyezkedő keret 60x60 cm méretű, az egyik 250  $\mu\text{m}$ -es, míg a másikon 500  $\mu\text{m}$ -es háló található. A vízoszlopban opcionálisan egy kisebb nyílású, kisebb pórusú (41  $\mu\text{m}$ ) háló is elhelyezhető. A vízfenéken 30x60 cm nyílású, 500  $\mu\text{m}$  pórusú hálót helyeznek el, ahogy az az **5. ábrán** látható (LIEDERMANN ET AL., 2018).



**5. ábra:** Egyedi kialakítású, többszintű planktonháló folyóvízi mintázáshoz (LIEDERMANN ET AL., 2018).

A manta-hálót kevés esetben használják 300  $\mu\text{m}$ -nél kisebb pórusátmérőjű hálóval, pedig a kisebb részecskék számossága felülmúlja a nagyobbakét. Jól látható ez a Szajján végzett vizsgálatok eredményeiből, ahol 80  $\mu\text{m}$ -es és 450  $\mu\text{m}$ -es hálókkal vett minták adatai alapján jutottak erre a következtetésre. Előbbivel vett minták 3-108 részecske/ $\text{m}^3$  míg utóbbival vett minták 0,28-0,47 részecske/ $\text{m}^3$  koncentrációt mutattak (DRIS ET AL., 2015).

A planktonháló vitathatatlan előnye, hogy nagy mennyiségű vízminta szűrésére alkalmas, a 150  $\mu\text{m}$  pórusú hálón akár 3-32  $\text{m}^3$  minta is átáramoltatható (SCHERER ET AL., 2020). Ez azt jelenti, hogy könnyen elérhető a Bannick és munkatársai által az 1-5 mm közötti részecskékre vonatkozólag megadott 2,3  $\text{m}^3$ , reprezentatív térfogatú vízmintának számító mennyiség (BANNICK ET AL., 2018). A mintázható vízmennyiség természetesen függ az adott vízfolyáson, állóvízen uralkodó aktuális körülményektől (pl. vízállás, lebegőanyagtartalomtól), ahogy ez a többszintű planktonháló ausztriai alkalmazása során is láthatóvá vált. A hálók hatásfokát úgy mérték, hogy a mintavétel alatt Doppler-elven működő vízhozammérővel rögzítették a folyóra éppen jellemző viszonyokat, majd ezeket az értékeket összehasonlították a hálókban elhelyezett mechanikus áramlásmérők által rögzített adatokkal. Az eredmények azt mutatták, hogy kis vízhozam (1276  $\text{m}^3/\text{s}$ ) esetében mindkét háló 90% körüli hatásfokkal működött 25 percig tartó mintavétel során, míg nagy vízhozamnál (3392  $\text{m}^3/\text{s}$ ) az 500  $\mu\text{m}$ -es háló átlagos hatásfoka 78% volt, a 250  $\mu\text{m}$ -es hálóé csupán 51%. A mintavétel ebben az esetben mindössze 5 percig tartott. **Ezek az értékek jól jellemzik a kisebb pórusú háló gyorsabb eltömődését.** A nagyobb vízhozam esetében a gyors eltömődés a 41  $\mu\text{m}$ -es háló anyagában jelentős mechanikai stresszt okozott (LIEDERMANN ET AL., 2018).

A mikroműanyag mérési eredmények összehasonlíthatóságának szempontjából a fentiekben, illetve a limitált legkisebb pórusátmérőn túl a planktonhálónak további hátrányai is megállapíthatók. Alkalmazása és a mintázások közötti tisztítása körülményes. Amennyiben állóvízen alkalmazzák, úgy a vontatásáról is gondoskodni kell, így a mintavétel költségei növekednek. Saját megfigyelések alapján elmondható, hogy a mechanikus áramlásmérővel mért vontatási úthossz és a keret bemerülő keresztmetszetéből számolt térfogatadat nem kellő pontosságú, hiszen a legkisebb hullámváz is több centiméteres különbséget jelent a merülési mélységben, ami a térfogat számolásakor 10-20%-os hibát is eredményezhet (pl. 18 cm merülési mélység esetén 2-4 cm ingadozás). Az eszköz jelentős mennyiségű műanyag alkatrészt tartalmaz, ami a minta elszennyeződését okozhatja. A nagy felületű, előszűrő nélküli szájnyíláson nagyobb növényi részek is bejuthatnak, amelyek a minta további kezelését jelentősen megnehezítik.

### 2.5.1.2. Mintavétel frakcionált szűréssel

A planktonhálós mintavétel alternatívájaként elsősorban tavakon, folyókon elterjedt módszer a frakcionált szűrés. A szivattyú által csöveken át szállított vizet bizonyos esetekben egymásra helyezett fém szitaszöveteken gravitációs úton engedik át (LUSHER ET AL., 2014; BANNICK ET AL., 2018; TAMMINGA ET AL., 2019; MINTENIG ET AL., 2020), vagy szűrőházakban rögzített fém szűrőbetéteken nyomás alatt folytatják át (SETÄLÄ ET AL., 2016; MINTENIG ET AL., 2017; KIRSTEIN ET AL., 2020).

A térfogat mérése történhet a szivattyú állandó szállítási teljesítményének előzetes feljegyzésével (TAMMINGA ET AL., 2019), de ez csak akkor működőképes, ha a szűrők eltömődése következtében nem csökken a szállítási teljesítmény. Egyéb esetben pontosabb és egyszerűbb, ha vízmérő óra van a rendszerbe építve (BANNICK ET AL., 2018).

A kaszkádba helyezett szűrőelemek pórusátmérője nagy tartományban választható (PRATA ET AL., 2019). Ennek következménye, hogy a különböző kutatócsoportok nem egységesen kezelik az alkalmazott pórusátmérőket, így az eredmények nem lesznek összehasonlíthatóak. Bannick és munkatársai (BANNICK ET AL., 2018) ennek fejlesztése érdekében egységesítésre tesznek javaslatot: 5000; 1000; 500; 100; 50; 10; 5 és 1  $\mu\text{m}$  pórusú szűrők használatát irányozzák elő. A mérethatárokat az általánosan elfogadott mikroműanyag (<5000  $\mu\text{m}$ ) és kisméretű mikroműanyag (<1000  $\mu\text{m}$ ) definícióból vezetik le, mindig egy nagyságrenddel csökkentve az értékeket.

A kisebb pórusú szűrők használata kiemelten fontos, hiszen több ízben bizonyítást nyert, hogy ezen részecskék számossága nagyobb (DRIS ET AL., 2015; SETÄLÄ ET AL., 2016). A kisebb részecskék egységnyi térfogatban mért nagyobb aránya miatt ezek kimutatásánál a kisebb térfogatú minta is reprezentatívnak tekinthető, így Bannick és munkatársai szerint 500  $\mu\text{m}$ -es mikroműanyagoknál akár 50 liter minta is elegendő lehet (BANNICK ET AL., 2018). Jobb gyakorlat azonban a nagyobb mennyiségű minta gyűjtése. Koelmans és munkatársai (KOELMANS ET AL., 2019) a kaszkád szűrőkkel gyűjtött minták minimum térfogatát 500 literben rögzítik, azonban jellemzően ennél nagyobb, 1-2  $\text{m}^3$  mintát vesznek (LUSHER ET AL., 2014; SETÄLÄ ET AL., 2016; TAMMINGA ET AL., 2019).

Bár egy összehasonlító mérés során nem találtak szignifikáns különbséget azonos pontokon gyűjtött 0,5  $\text{m}^3$  és 1  $\text{m}^3$  mennyiségű minták vizsgálati eredményei között (TAMMINGA ET AL., 2019), fontos az ezer literes nagyságrend betartása. A kisebb mintamennyiségekből mért eredmények félrevezetőek lehetnek a felskálázás következtében (pl. 100 liter minta eredményéből 1  $\text{m}^3$ -re vonatkozó eredményt megadni). A felskálázás torzító hatásának jelentőségét mutatja, hogy 12-20 liter mintából mért eredmények ezres nagyságrendű értékeket mutattak köbméterenként (ZHAO ET AL., 2014; WANG ET AL., 2017), míg a planktonhálós gyűjtött nagy térfogatú (akár több száz köbméter volumenű) mintákban jellemzően tízes nagyságrendben jelennek meg a

mikroműanyagok egy köbméterre vonatkoztatva (LECHNER ET AL., 2014; FAURE ET AL., 2015; MANI ET AL., 2015; FISCHER ET AL., 2016; SCHERER ET AL., 2020). Fontos megjegyezni, hogy a kis mintatérfogaton túl ehhez a különbséghez alkalmazott szűrők kisebb pórusmérete (32-50  $\mu\text{m}$ ) és a földrajzi elhelyezkedés (Ázsia) is hozzájárulhatott (ZHAO ET AL., 2014; WANG ET AL., 2017).

A frakcionált szűrésre épített rendszerek esetében is előfordulhatnak műanyag alkatrészek, amelyek a minta szennyeződését okozhatják (pl. PVC-tömlők ld. TAMMINGA ET AL., 2019), de ezek az alkatrészek kiválthatók (pl. szilikon csövekkel ld. BANNICK ET AL., 2018). A szűrőrendszerrel való mintázás nehezítő tényezője, hogy a szivattyú üzemeltetéséhez a mintavétel helyszínén biztosítani kell az energiaforrást.

### 2.5.2. Üledék minták

A vízmintavételhez hasonlóan az üledék minták gyűjtésére sincsen egységesen elfogadott módszertan, amely garantálná a reprezentatív mikroműanyag-meghatározást. Az üledék mintákat szükség esetén a laboratóriumban frakcionálják, azonban a vizsgálat a teljes üledékből is végezhető. Üledék minták esetében is megfigyelték, hogy a kisebb részecskék száma nagyobb, mint a nagyobb részecskéké (FISCHER ET AL., 2016). Az eredmények egyaránt vonatkozhatnak nedves vagy száraz mintatömegre, térfogategységre vagy felületegységre. A mintavétel során a mintázott terület vagy térfogat, a mintavétel mélysége a különböző mintavételi módszerek változatossága miatt sok esetben eltérő, ami gátolja az eredmények összehasonlíthatóságát.

Európai helyszíneket vizsgáló tanulmányokban vízparti üledékek gyűjtése során a mintaterületeket jellemzően egymástól egyenlő távolságban elhelyezett, 30x30 vagy 50x50 cm-es, rozsdamentes acélból készült kvadrátokkal jelölték ki. A mintavétel mélysége 3-5 cm között változott (FAURE ET AL., 2015; FISCHER ET AL., 2016). A mérési eredményeket jellemzően felületegységre vonatkoztatva adták meg, de mivel a mintavétel mélysége eltérő lehet, ezért érdemes tömegre vonatkoztatott eredményt is közölni, ahogy ez az olaszországi mérési eredmények esetén is történt (FISCHER ET AL., 2016).

A vízparti üledékek elsősorban a vízfelszínen lebegő, kisebb sűrűségű, hullámzás által a parti zónába sodort mikroműanyagokról adnak információt. Mederüledékek mintázásával a vízfázisból kiülepedő és felgyülemelő mikroműanyagok mennyisége becsülhető. Ezekre a mintavételekre elsődlegesen üledék-markolókat használtak. Ide tartozik az Ekman és a Van Veen típusú mintavevő, amelyek a mikroműanyag mintavétel során széles körben elterjedt eszközök (LESLIE ET AL., 2017; STOCK ET AL., 2019; SCHERER ET AL., 2020). A Van Veen üledékmarkolót a **6. ábrán** szemléltetem. Ezekkel a markolókkal gyorsan, nagy mennyiségű (2-4 kg) mintát lehet gyűjteni lazább szerkezetű mederüledékekből. A gyűjtött minta jól reprezentálja az üledék egészét

a felső 10-15 cm-es üledék mélységben. Az eredményeket jellemzően tömegegységre vonatkoztatva adják meg.



**6. ábra:** Mederüledék mintázása Van Veen mintavevővel.

Amennyiben bolygatatlan üledékminta gyűjtése a cél, úgy üledékszervény mintavevők használata szükséges. Az üledékszervény egyaránt gyűjthető parti üledékből és a mederanyagból is, ahogy azt a **7. ábrán** szemléltetem. Az üledék összetételétől, illetve az alkalmazott mintavevő eszköz tulajdonságaitól függően a mintavétel jellemzően 30-100 cm mélységben történik. A bolygatatlan mintavétel előnye, hogy a vizsgált anyagok koncentrációját az üledékrétegek pontos mélységének ismerete mellett lehet elvégezni. Amennyiben az adott rétegben található üledék keletkezési kora is ismert (pl. a rövid felezési idejű cézium-137 izotóp koncentrációjának meghatározás révén, ld. SÁNDOR, 2011), úgy a műanyag szennyeződés lerakódásának idejére is következtetni lehet. A mikroműanyagok üledékrétegekben jelentkező eltérő mértékű felhalmozódásáról mindössze néhány publikáció jelent meg az elmúlt években. Ezen tanulmányok mindegyike tengeri (elsősorban mélytengeri) mintákat vizsgált (VAN CAUWENBERGHE ET AL., 2013; MATSUGUMA ET AL., 2017).

Tavak és folyók esetében a bolygatott mederüledék minták gyűjtése a leggyakoribb. Az itt használt eszközök jellemzően rozsdamentes acélból készülnek, így a minta szennyeződése elkerülhető. Üledékszervény mintavételnél bizonyos esetekben műanyagból készült magcsövet használnak, de ez kiváltható fém csövek használatával (TSUCHIYA ET AL., 2019).



**7. ábra:** Bolygatatlan magminta gyűjtése vízparti üledékből (A), mederüledékből (B), valamint a mintavétel eredményeként keletkező üledékszervény (C).

### **2.5.3. A mintavételi módszerek hatása a valós környezeti koncentrációk és a mérhető mikroműanyag tartalom közötti eltérésekre, a mérés pontosságára**

Dolgozatom céljai között a felszíni víz mintavétel fejlesztése szerepel, ezért ebben a részben a mintavételi módszerek bizonytalansági kérdéseit erre a mátrixra vonatkozóan tekintem át. A felszíni vizek mikroműanyag mintavételét számos eltérő módszerrel végzik, így az eredmények sem értékelhetők egységes szempontok szerint (ld. 2.3.1. és 2.5.1. fejezetek). Ezen felül nagyon fontos, hogy a különböző mintavételi technikák környezeti relevanciája és azok *hatásfoka* (mikroműanyag visszanyerési képessége) nem ismert. Ez azt jelenti, hogy amíg nem

tudjuk, hogy az adott mintavételi technika a környezetben ténylegesen jelen lévő mikroműanyagokat milyen arányban képes begyűjteni, addig az eredmények nagyfokú bizonytalansággal terheltek. A kutatók a környezeti mintavételezés hatásfokát laboratóriumi körülmények között próbálják modellezni. Az ilyen célú vizsgálatokból jelenleg igen kevés információ áll rendelkezésünkre. A mikroműanyagok szakirodalomból megismerhető, kísérletes visszanyerési hatásfokának vizsgálatai során alkalmazott kiemelt jelentőségű paramétereket a **2. táblázatban** összegzem.

A felszíni vizeket vizsgáló tanulmányok legnagyobb részben planktonhálóval vagy frakcionált szűréssel végzett mintavételről számolnak be (PRATA ET AL., 2019; STOCK ET AL., 2019). A mintavételi módszerek hatásfokát elsősorban frakcionált szűrést alkalmazó kutatócsoportok mérik. Bizonyos esetekben szennyvíz mintavételre tervezett rendszereket minősítenek, azonban ezek felszíni vizekre egyaránt alkalmazható összeállítások.

Ziajahromi és munkatársai vizsgálataik során szennyvíz mintavételre tervezett in-situ frakcionált szűrőrendszert teszteltek csapvíz mintaközegben (ZIAJAHROMI ET AL., 2017). Négy liter csapvízhez 60-200 mg polisztirol részecskét adagoltak, majd a szuszpenziót a szűrőkaszkádon átszűrték. A szűrőket 60°C-on megszártották, majd a tömegüket lemérték. A mikroműanyagok visszanyerési hatásfokát a kiindulás mennyiséghez viszonyítva tömegszázalékos értékben adták meg. Eredményeik alapján a módszer hatásfoka 90% fölötti. Vizsgálati módszerük igen egyszerű, azonban fontos megjegyezni, hogy pusztán egy adott anyagtípusú mikroműanyag szűrés hatásfokát jellemzik. Vizsgálataikban nem részletezik, hogy mi alapján választották ki az addíciónáláshoz használt műanyagot. Az igen nagy beállított koncentráció (15-50 g/L) környezetileg nem releváns, felülreprezentálja a szennyvíztisztító telepeken jellemzően mért értékeket [0,1-0,2 mg/L (BANNICK ET AL., 2018); 0,003-0,06 µg/L (FUNCK ET AL., 2020)].

**2. táblázat:** Mintavételi hatások vizsgálatok kiemelt jelentőségű paraméterei a szakirodalomban.

Szempontrendszer		Ziajahromi et al., 2017	Bannick et al., 2018	Hildebrandt et al., 2019	Funck et al., 2020
<b>Mintavételi technika</b>		frakcionált szűrés (gravitációs)	frakcionált szűrés (gravitációs)	folyamatosan áramló közegben működő centrifuga	frakcionált szűrés (gravitációs)
<b>Szűrőkaszkád elemei</b>		500-190-100-25 µm	500-100-50 µm	nem értelmezhető	100-50-10 µm
<b>Kísérletben használt referencia műanyagok</b>	<b>Típusai</b>	PS	PE; PS	PET; PE; PVDC; PS; PP	PE
	<b>Előállítás, alakja</b>	őrölt és rostált részecskék	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ gyári mikrogyöngyök (PE)</li> <li>○ kriogén őrléssel készített részecskék (PS)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ gyári műanyag porok</li> <li>○ őrölt részecskék</li> </ul>	gyári mikrogyöngyök
	<b>Mérete (µm)</b>	60-125; 125-250; 250-500; >500	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ gyöngy: 22; 52; 150</li> <li>○ fragment: 298</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ por: 150 (PE); &lt;180 (PVDC); 300 (PET); 900 (PS)</li> <li>○ őrölt: 29 (PS); 52 (PP)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 25; 70; 120</li> </ul>
	<b>Száma vagy tömege</b>	60-200 mg	60 mg	1-5 g	10 g
<b>Mintaközeg típusa</b>		csapvíz	csapvíz	Milli-Q víz	csapvíz
<b>Minta térfogata (L)</b>		4	150	0,8-2	1000 (+1000 a mosáshoz)
<b>Kísérleti edényzet</b>		nincs megadva	acél hordó	nincs megadva	IBC tartály
<b>Visszanyerés mérési módszere</b>		gravimetria	TED-GC-MS	gravimetria	gravimetria
<b>Visszanyerési arány</b>		>90%	81% (PE) 110% (PS)	95%	85-88%



A szakirodalomban további példát találunk szennyvíz mintázásra tervezett frakcionált szűrőrendszer hatásfokának vizsgálatára (FUNCK ET AL., 2020). A kísérletben 25; 70 és 120  $\mu\text{m}$  átmérőjű, kereskedelmi forgalomban kapható polietilén mikrogyöngyöket (10 g mindegyikből) adalékoltak 1  $\text{m}^3$ -es, csapvízzel feltöltött tartályba. Minden mintavétel során a tartály teljes tartalmát átszűrték (10; 50 és 100  $\mu\text{m}$  pórusméretű szűrőkből álló kaszkádon), majd a tartályt azonnal újra töltve újabb 1  $\text{m}^3$  vizet szűrték át a rendszeren. A gravimetriás módszerrel meghatározott visszanyerés 85-88% közötti volt. A mintavételi eszköz jól tervezett, azonban a feltöltésre használt csapvízből, illetve a kísérleti tartály falának esetleges sérüléseiből a minta szennyeződése elképzelhető.

Bannick és munkatársai a Német Szövetségi Környezetvédelmi Hivatalban végzett vizsgálatokhoz szerves és szervetlen anyagok felhasználásával saját recept alapján előállított mesterséges vizes modellközeget használtak (BANNICK ET AL., 2018). Referenciaanyagok, különböző frakciójú (22; 52 és 150  $\mu\text{m}$  átlagos átmérő), kereskedelmi forgalomban beszerezhető polietilén mikrogyöngyöket és saját maguk által polisztirol granulátumból kriogén őrléssel előállított részecskéket (298  $\mu\text{m}$  átlagos átmérő darálás után) használtak. Mindegyik referenciaanyagból 60 mg-ot hét napon át 500  $\text{cm}^3$  felszíni víz mintában inkubáltak, majd rozsdamentes acél tartályban 150 liter vízhez keverték. Korábbi mérési eredményeikre hivatkozva ezt a koncentrációt (0,4 mg/L) környezetileg relevánsnak tekintik. A tartály teljes tartalmát ezután egy szivattyú segítségével rozsdamentes anyagból készült szitasoron engedték át. A szüredéket termoextrakciós/deszorpciós lépést követően gázkromatográfiás-tömegspektrometriás (TED-GC-MS) módszerrel vizsgálták (ld. 2.6.3. fejezet). A visszanyerési arányok jó hatásfokra utalnak: a kiindulási PE részecskék mennyiségének 81%-át, míg a PS részecskék 110%-t sikerült azonosítani.

A fentebb említett három vizsgálatban közös vonás, hogy **a kísérletekhez használt teljes vízmennyiséget átszűrik**. Ezek a beállítások nem megfelelően reprezentálnak egy környezeti mintavételt, hiszen a mintavétel célja, hogy egy sokaságot (víztestet) bizonyos rendező elv mentén vagy randomizált módon kiválasztott elemek (vízminta) vizsgálatával jellemezzünk. Amennyiben egy kísérletben a teljes vízmennyiséget szűrik, ott gyakorlatilag nem történik mintavétel, hiszen a sokaság minden eleme bekerül a mintavételi rendszerbe. Ennek következtében ilyen esetben a visszanyerési adatok csak a szűrőeszközben elvesző részecskék arányára utalnak, nem a teljes mintavételi folyamat hatékonyságára. A tesztekben az sem derül ki, hogy a részecskék nem visszanyerhető hányada a rendszer tulajdonságai miatt veszik el vagy esetleg a szűrők tisztítása során. A rendszerben elvesző részecskék arányának vizsgálata természetesen fontos lépés, hiszen ez részhalmlaza a mintavételi módszer teljes veszteségének, de önmagában ezzel a vizsgálattal nem modellezhető a teljes folyamat.

Bannick és munkatársai (BANNICK ET AL., 2018) meghatározzák a teszt rendszerekben beállított mintavételi mélységet (50 cm), de a mintavételi mélység hatása nem értelmezhető, mivel a vizsgálatok során a fentebb említett módon a teljes víztömeget átszűrjük. Környezeti relevancia szempontjából a többi tanulmányhoz viszonyítva előnye ennek a vizsgálatnak, hogy nem csapvizet, hanem mesterséges vizes modellközeget és felszíni vízben preinkubált részecskéket használnak.

Hildebrandt és munkatársai egy speciális mintavételi eszköz, a folyamatosan áramló közegben működő centrifuga (*continuous flow centrifuge*) teljesítményét laboratóriumi körülmények között vizsgálták (HILDEBRANDT ET AL., 2019). Itt is felszíni vízben inkubált részecskéket használtak referenciaanyagként, a jobb környezeti relevancia érdekében. Kereskedelmi forgalomban kapható polivinilidén-klorid (PVDC; <180 µm), PE (150 µm), PET (300 µm) és PS (900 µm) porokat, valamint pelletből golyósmalomban őrléssel létrehozott PP (52 µm) és PS (29 µm) részecskéket használtak. Nagy mennyiségű műanyagot (1-5 g) szuszpendáltak igen kis mennyiségű vízben (0,8-2 L), majd a szuszpenziót keresztül engedték a centrifugán. A vizsgálat során 95%-os visszanyerést tapasztaltak a részecskék tömegére vonatkoztatva. A nagy visszanyerési arány ellenére e módszer környezeti relevanciája valójában csekély lehet a kis mintatérfogat miatt. Ugyanakkor a mintázott mikroműanyagok legkisebb méretét nem limitálják különböző pórusú szűrők, így ezzel a módszerrel egészen kis méretű részecskék is gyűjthetők.

## **2.6. Mikroműanyagok vizsgálatának módszerei: mintaelőkészítés, azonosítás és mennyiségi meghatározás**

A megelőző fejezetekben összegeztem a mintavételi módszerek sokféleségét. Ez a változatosság a gyakorlatban már önmagában is megnehezíti, sokszor ellehetetleníti a mikroműanyag mérési eredmények összehasonlíthatóságát. Amennyiben a mintavételi módszerek közel egyezők, még akkor is fennáll a mintaelőkészítésben, illetve a mikroműanyagok azonosításban, mennyiségi és minőségi meghatározásában mutatkozó további változékonyság, ami akár a teljesen eltérő dimenzióban történő eredményközléshez is elvezethet (pl. részecskék darabszámának vagy össztömegének megadása), ezzel tovább rontva az eredmények összevethetőségét.

### **2.6.1. Mintaelőkészítés**

A mintaelőkészítés célja a környezeti mintákban található mikroműanyagok elválasztása a mintában található egyéb szerves és szervesetlen anyagoktól a megfelelő azonosíthatóság érdekében. A mintaelőkészítés főbb lépései víz- és üledék minták esetében is ugyanazok: szervesetlen anyagok

ülepítése és a mikroműanyagok elválasztása sűrűségkülönbség alapján, valamint az így kezelt minta szervesanyag tartalmának oxidációja.

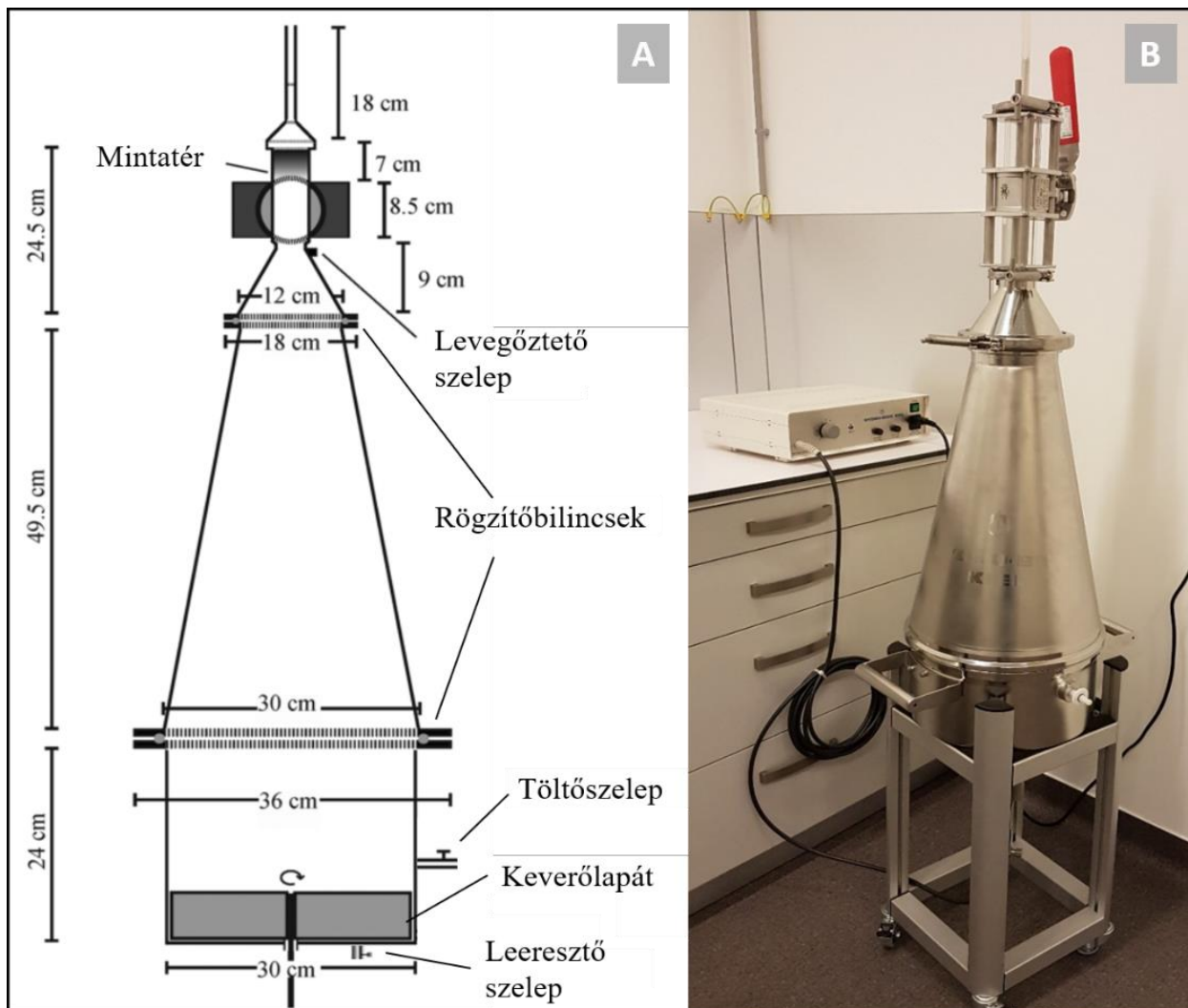
#### 2.6.1.1. Elválasztás

A különböző műanyagok eltérő anyagsűrűséggel jellemezhetők. A legnagyobb mennyiségben gyártott és felhasznált polimerek között egyaránt van víznél kisebb sűrűségű (pl. PE; PP; extrudált PS), valamint nagyobb sűrűségű (pl. PVC; PET) anyag is. Sűrűségük jellemzően nem haladja meg az 1,5-1,6 g/cm<sup>3</sup> értéket (PRATA ET AL., 2019). Legelterjedtebb módszer a mikroműanyagok elválasztására ezért a minták adott sűrűségű sóoldatban történő kezelése, amely során a mintát a sóoldattal homogenizálva majd ülepitve a sóoldat sűrűségénél kisebb sűrűségű anyagok az oldat tetejére, míg a nagyobb sűrűségűek az oldatot tartalmazó edény aljára kerülnek.

A legelterjedtebb a telített NaCl oldat (~1,2 g/cm<sup>3</sup>) használata, mivel könnyen és olcsón hozzáférhető alapanyag, toxikus elemet nem tartalmazó só. Hátránya, hogy hiába kisebb sok műanyag sűrűsége a telített NaCl oldat sűrűségénél, a nagyobb sűrűségű műanyagok visszanyerésére nem alkalmas (QUINN ET AL., 2017). Szintén költséghatékony és környezetvédelmi szempontból nem problémás a NaCl oldatnál nagyobb sűrűségű CaCl<sub>2</sub> oldat (1,2-1,5 g/cm<sup>3</sup>) használata (THOMAS ET AL., 2020), azonban alkalmazása kevésbé elterjedt. A nagyobb sűrűségű oldatok közül a ZnCl<sub>2</sub> (1,5-1,7 g/cm<sup>3</sup>) felhasználása széles körben elfogadott (IMHOF ET AL., 2012; VERMEIREN ET AL., 2020). A cink-klorid oldat előállítása költséges, illetve a keletkező hulladék oldat kezelésére nagy figyelmet kell fordítani a toxikus elem tartalma miatt. Felhasználása során figyelembe kell venni korrozív tulajdonságát is (THOMAS ET AL., 2020), azonban a használt oldat membránszűréssel megtisztítható és újra használható (RODRIGUES ET AL., 2020). Bizonyos esetekben egyéb oldatok (nátrium-jodid, nátrium-bromid, cink-bromid, kálium-formát, nátrium-politungstát) is felhasználásra kerülhetnek az elválasztás során, azonban ezek alkalmazása nem általános (STOCK ET AL., 2019; THOMAS ET AL., 2020).

Az elválasztáshoz használt oldatok sokfélesége, így az oldatok eltérő sűrűsége jelentősen befolyásolhatja a visszanyerhető mikroműanyagok körét. Tovább árnyalja ezt, hogy a homogenizálást és az ülepitést a különböző kutatócsoportok teljesen eltérő edényekben, eszközökben valósítják meg. A legegyszerűbb esetben üvegtölcsért használnak, amelynek az aljára szilikoncsövet illesztenek. A csövön található szorító segít a folyadékáram elzárásában, szabályozásában (MASURA ET AL., 2015). Több esetben erre a célra választótölcsért alkalmaznak (MINTENIG ET AL., 2020), míg mások az elválasztásra speciális eszközt alkottak meg. Ezek közös jellemzője, hogy a mintákat és a sóoldatokat az edényzetbe töltve először keveréssel vagy levegő bevezetéssel homogenizálják, majd további sóoldat betöltésével és különböző csapok zárásával a felúszó fázisba jutó anyagokat elválasztják (IMHOF ET AL., 2012; COPPOCK ET AL., 2017;

HENGSTMANN ET AL., 2018; KNUTSEN ET AL., 2020; VERMEIREN ET AL., 2020). Mivel ezen eszközök működési elve sok hasonlóságot mutat, így a legkorábban megalkotott és a legszélesebb körben használt eszközt, a Münchener Műanyag Üledék Elválasztót (MPSS: *Münich Plastic Sediment Separator*) mutatom be a **8. ábrán**. Használatának elterjedtségére utal, hogy a többi eszközzel ellentétben ez a készülék kereskedelmi forgalomban beszerezhető.



**8. ábra:** A Münchener Műanyag Üledék Elválasztót (MPSS: *Münich Plastic Sediment Separator*) sematikus rajza (A; IMHOF ET AL., [2012] nyomán), valamint az eszköz alkalmazás közben (B; saját felvétel).

### 2.6.1.2. Oxidáció

A minták elválasztása után keletkező koncentrátumból még mindig nem végezhető el a mikroműanyagok azonosítása, számlálása azok további tisztítása szükséges. A legelterjedtebben használt oxidáló anyag erre a célra víz- és üledék minták esetében a hidrogén-peroxid ( $H_2O_2$ ; 30%), de savakat (pl.  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) és bázisokat (pl.  $NaOH$ ,  $KOH$ ) is használnak a szerves lebegőanyagok bontására, utóbbiakat elsősorban biológiai mátrixok esetén. Az expozíciós idő

néhány órától néhány napig terjed, a folyamat az oldat melegítésével gyorsítható. A hidrogén-peroxiddal végzett oxidáció tovább gyorsítható az ún. Fenton-reakcióval, amelynek során vas(II)-szulfát hozzáadásával a bomlási folyamat katalizálható. A szervesanyag bontásához használt vegyszer kiválasztásánál figyelembe kell venni, hogy kölcsönhatásba lép-e a vizsgálni kívánt polimerekkel. A salétromsav vagy nátrium-hidroxid használata többek között a poliészter és polikarbonát részecskék elvesztéséhez vezethet. Az erős oxidálószerként alternatívájaként enzimek használatával is elősegíthető a minta tisztítása. Alkalmazásuk munkavédelmi szempontból biztonságosabb és jellemzően a vizsgálat célját jelentő polimerek anyagát nem módosítják. Hátrányuk, hogy alkalmazásuk nagy rutint igényel, költség- és időigényes módszerek, valamint a különböző szervesanyagok bontására különböző enzimeket (pl. celluláz, lipáz, proteáz, kitináz) kell használni (PRATA ET AL., 2019; STOCK ET AL., 2019).

### **2.6.2. A mintaelőkészítési módszerek értékelése az eredmények összehasonlíthatósága szempontjából**

A mintaelőkészítés lépései során számos szakirodalmi opció áll rendelkezésre az elválasztáshoz használt sóoldatokból, oxidálószerekből és eszközökből. A mérési adatok összehasonlíthatóságának igénye miatt ezen a területen is szükséges az egységesítés, illetve a különböző módszereket alkalmazó eljárások mikroműanyag visszanyerési hatásfokának az értékelése. Munkám céljai között a felszíni víz mintaelőkészítési eljárásának a fejlesztése is szerepel, azonban napjainkig édesvízi minták vagy édesvíz modelloldatok laboratóriumi feldolgozásának hatásáról nem érhető el adatok. Ennek hiányában az üledék-, szennyvíz- és talajmintákra alkalmazott szakirodalmi eljárások leírásait tekintem át. E vizsgálatok során alkalmazott kiemelt jelentőségű paramétereket a **3. táblázatban** összegzem.

**3. táblázat:** Mintaelőkészítési hatások vizsgálatok kiemelt jelentőségű paraméterei a szakirodalomban. (A rövidítés jegyzékben nem szereplő jelölések: MG: mikroyöngy; FR: örölt és rostált fragmentek; SZ: kézzel vágott szálak; OM: optikai mikroszkópia, FTIR: FTIR mikroszkópia; LÜE: laboratóriumi üvegeszköz; EEE: egyedi elválasztó eszköz)

Szempontrendszer		Imhof et al., (2012)	Quinn et al., (2017)	Ziajahromi et al., (2017)	Hengstmann et al., (2018)	Hurley et al., (2018)	Wiggin & Holland, (2019)	Vermeiren et al., (2020)	Xu et al., (2020)
Kísérletben használt referencia műanyagok	Típusai	PA; PC; PE; PET; PP; PS; PVC; POM	PE; PP; PS; PVC; PET, nylon	PS	PVC, PET	PE, PET	PE, PS	PE, PP, PVC, PS, PA, PET	PE
	Előállítása, alakja	MG; FR	MG; FR; SZ	MG	FR	SZ	MG	SZ	MG
	Mérete (µm)	○ FR: 40-309 ○ MG 2000-5000	○ FR: 200-400; 800-1000 ○ MG: 180 ○ SZ: 340	250-500	63-200; 200-300; 300-630; 630-1000; 1000-5000	○ MG: 425-500; 50-1000 ○ SZ: 322-395	○ PE: 20-27; 63-75; 125-150; 600-710 ○ PS: 6-8	250-410; 920-2460	100
	Száma vagy tömege	○ FR: 0,1 g ○ MG: 10 db	0,66 g	50 db	30 db	30 db	nincs megadva	30-84 db	70-200 db
Elválasztó eszköz		MPSS; EEE	LÜE	LÜE	EEE	LÜE	nincs megadva	EEE	LÜE
Sóoldat		ZnCl <sub>2</sub>	NaCl; NaBr; NaI; ZnBr <sub>2</sub>	NaI	H <sub>2</sub> O	NaI	nincs megadva	ZnCl <sub>2</sub>	-
Sóoldat sűrűsége (g/cm <sup>3</sup> )		1,7	1,17; 1,37; 1,57; 1,71	1,49	-	1,8	nincs megadva	1,5	-
Környezeti mátrix		üledék	üledék	szennyvíz	üledék	○ talaj ○ szennyvíz-iszap	MilliQ Water	üledék	○ MilliQ víz csurgalékvíz
Minta térfogata/tömege		6 L-ig	66,66 g	100 ml	25 ml	10 g	4000 ml	60 ml	300 ml
Visszanyerés mérési módszere		Raman mikroszkópia	gravimetria	○ OM ○ FTIR	Nílus-vörös festés + OM	Visual	○ Nílus-vörös festés + OM	○ Nílus-vörös festés + OM	FTIR
Visszanyerési arány		○ EEE: 40% (FR); 99% (MG) ○ MPSS: 95% (FR); 100% (MG)	>90% (NaBr; NaI; ZnBr <sub>2</sub> )	100%	54-89%	92-98% (PE) 76-86% (PET)	○ 92-98% (>20 µm) ○ 0% (6-8 µm)	>90%	○ 90% MilliQ víz ○ 64% csurgalékvíz

A mintaelőkészítési módszerek hatékonyságát vizsgáló tanulmányokról elmondható, hogy az eljárások főbb elemei nagy változatosságot mutatnak. A kutatások egyik ilyen központi paramétere a vizsgált anyag típusok köre. Háromnál többféle, környezetben releváns mennyiségben megjelenő műanyag típusnál – úgymint PP, PE, PVC, PET, PS (SCHWARZ ET AL., 2019) – több polimer visszanyerését mindössze három tanulmányban vizsgálják (IMHOF ET AL., 2012; QUINN ET AL., 2017; VERMEIREN ET AL., 2020). A többi esetben csupán egy- vagy kétféle műanyag típusal dolgoznak. Ezek legtöbb esetben PE anyagúak, azonban PS és PET vizsgálatára is találunk példát (HURLEY ET AL., 2018; WIGGIN & HOLLAND 2019; XU ET AL., 2020). Az anyag típuson túl az alkalmazott részecskék alakja is nagy változatosságot mutat. A tesztekhez referenciaanyagnak jellemzően kereskedelmi forgalomban elérhető mikrogöngyöket használnak. Bizonyos esetekben kézzel méretre vágott műanyag szálakat (QUINN ET AL., 2017; VERMEIREN ET AL., 2020) vagy darálással nagyobb méretű kiindulási műanyagból előállított részecskéket is alkalmaznak (QUINN ET AL., 2017; VERMEIREN ET AL., 2020). Az utóbbi esetekben használt referenciaanyagok jobban hasonlítanak a környezetben nagyobb mennyiségben előforduló, fizikai degradáció útján létrejövő másodlagos mikroműanyagokhoz, mint a gyári eredetű, szabályos alakú mikrogöngyök. Az alkalmazott részecskék mérete is jelentős különbségeket mutat. Jellemzően nagy mérettartományt átfogó frakciókat használnak a pár tíz mikrométertől egészen a milliméteres nagyságig, mindössze két esetben alkalmaznak csupán egy frakciót (ZIAJAHROMI ET AL., 2017; XU ET AL., 2020). A kereskedelmi forgalomban elérhető részecskék mérettartománya a gyártó által deklarált, azonban az egyedileg gyártott részecskéket rostálással frakcionálni szükséges.

Az alkalmazott mintaelőkészítési módszereket vizsgálva is változatosság mutatkozik. Általános laboratóriumi üvegeszközök (pl. szűrőtölcsér, választótölcsér) széles körben elérhetők, ezért gyakran alkalmazzák azokat. Ezek használata azonban a mérés pontosságának rovására mehet, hiszen a részecskék vesztesége jelentős lehet, pl. kitapadás víz-üveg határfelületen, kisméretű furatokban vagy csiszolt felületeken (KOELMANS ET AL., 2019). A mintaelőkészítési módszer egyik jelentős lépése az elválasztás (ld. 2.6.1.1. fejezet). A legtöbb esetben 1,2 g/cm<sup>3</sup>-nél nagyobb sűrűségű oldatot használnak a nagyobb sűrűségű polimerek jobb visszanyerése érdekében. A polimerek sűrűségének visszanyerésükre gyakorolt hatását már kimutatták (QUINN ET AL., 2017), ennek ellenére előfordulnak olyan vizsgálatok, ahol vizet használnak az előkészítési folyamat értékelésére (HENGSTMANN ET AL., 2018). Az elválasztás után a mikroműanyagok vizsgálata gyakran optikai mikroszkópiát jelent, azonban ez bizonytalan eredményekhez vezet. A hiba csökkentésének érdekében az optikai mikroszkópia Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópiával (ZIAJAHROMI ET AL., 2017; XU ET AL., 2020) vagy Raman spektroszkópiával (IMHOF ET AL., 2012) egészül ki.

### 2.6.3. Azonosítás és mennyiségi meghatározás

A környezeti mintákból kinyert részecskék azonosítása eleinte vizuális tulajdonságaik alapján történt. Ez kézi válogatást jelent, a kisebb részecskék esetében optikai mikroszkóp használatával. Az azonosításhoz alkalmazott paraméterek elsősorban a természetes részecskéktől eltérő szín és alak. Ezen tulajdonságok alapján a mikroműanyagként azonosított részecskéket sok esetben alakjuk szerint a következő csoportba sorolják: megkülönböztetnek szálakat (*fiber*), fragmenteket (*fragment/film*), pelleteket (*pellet*), szemcséket (*granule/sphere*) és habosított anyagokat (*foam*). Ezen tipikus morfológiai jellemzők használatára azonban nincsen egységes protokoll, különböző vizsgálatokban eltérő csoportosítást alkalmazhatnak (WU ET AL., 2018). A műanyagként azonosítást bizonyos irányelvek segítik: szálak esetében teljes hosszúságuk mentén az átmérő változatlan, a részecskék színezete homogén, sejtyszerű elrendeződés nem mutatkozik (HIDALGO-RUZ ET AL., 2012).

A vizuális azonosítást bizonyos esetekben további vizsgálatokkal egészítik ki a műanyagok jobb felismerhetőség érdekében. A kiválasztott részecskék forró tüvel való megérintése vagy a részecskék olvasztása műanyagok jelenlétére utal. Különböző polimerekhez jól tapadó festékanyagok [pl. Bengál-vörös (*Rose Bengal*), Nílus-vörös (*Nile Red*)] használata tovább segítheti az azonosítást. Az így jelölt anyagok fluoreszcencia-mikroszkóppal vizsgálhatóak (PRATA ET AL., 2019).

Bár a vizuális azonosítás gyors és olcsó, ezáltal széles körben elérhető és elterjedt, sok hátránnyal rendelkezik. Ezek a módszerek semmiképpen sem tekinthetők teljeskörűnek, hiszen a részecskék kiválogatása és a csoportosítási kategóriákba sorolás nagyban operátorfüggő, így egyaránt előfordulhat a mikroműanyagok túl- és alábecslése is. A pontos azonosítás érdekében mindenképpen kémiai összetételre vonatkozó információt kell gyűjteni a vizsgált mintáról. A legelterjedtebb analitikai technika erre a célra a Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópia, de bizonyos esetekben Raman spektroszkópiát is alkalmaznak. Mindkét módszer a rezgési spektroszkópiai elvén alapul, így az adott molekulára jellemző egyedi tulajdonságok által módosított jel alapján beazonosítható a vizsgált minta (PRIMPKE ET AL., 2018). Infravörös spektroszkópia esetében a vizsgálathoz használt infravörös fény hullámszáma legjellemzőbben az analitikai infravörös (4000-650  $\text{cm}^{-1}$ ) tartományba esik, de bizonyos esetekben közeli infravörös (*near infrared* – NIR, 10000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) tartományba eső fényt is alkalmaznak a polimerek azonosításához (CRAWFORD & QUINN, 2017; PAUL ET AL., 2019).

Elterjedt módszer, hogy a mintákból vizuális úton szelektált részecskék egy kisebb almintáját vizsgálják FTIR spektroszkópiával, majd az eredmény alapján a minta egészére vonatkoztatva korrigálják az előzetesen megadott részecskeszámot, illetve jellemzik a mintában található anyag típusokat, ahogy ez Faure és munkatársai vizsgálataiban is történt (FAURE ET AL.,

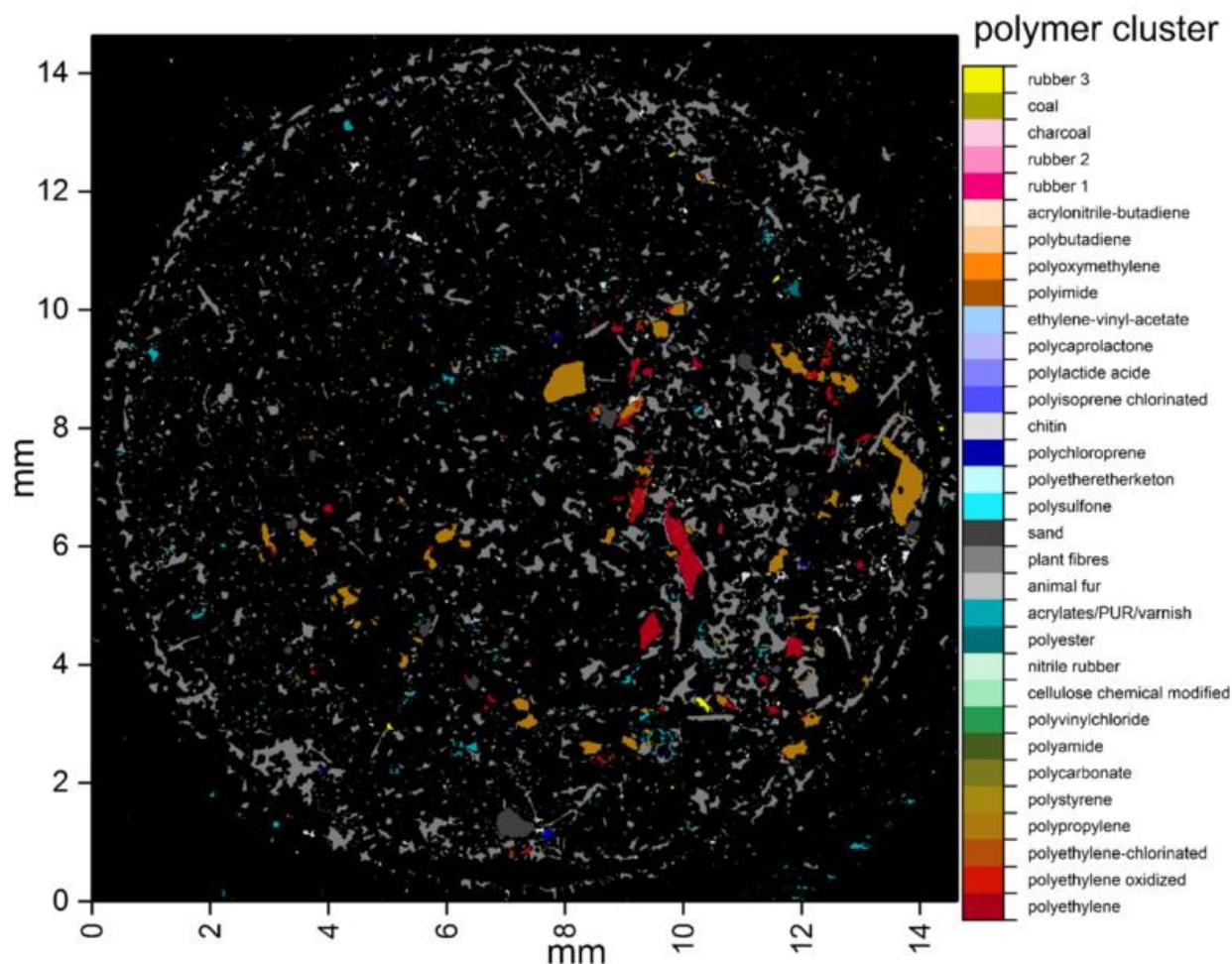


2015). Az Európai Bizottság Közös Kutatóközpontjának 2013-as ajánlása szerint a vizuálisan azonosított részecskék 10%-ának kémiai vizsgálata szükséges a 100-5000  $\mu\text{m}$  tartományban, azonban a kisebb részecskék esetében a teljes minta vizsgálatát javasolják (MSFD-TSGML, 2013).

A vizuálisan kiválogatott részecskék almintáján végzett kémiai összetételre irányuló vizsgálat mindenképpen előrelépés a pusztán morfológia alapján történő azonosításhoz képest, azonban még ebben az esetben is nagyobb mértékű hibával lehet terhelt az eredmény. Ezzel a módszerrel nem lehetséges az 500  $\mu\text{m}$ -nél kisebb, csipesszel is nehezen kezelhető részecskék egyedi vizsgálata (KÄPPLER ET AL., 2016). A probléma áthidalására az FTIR mikroszkópia nyújt megoldást. Ebben az esetben a mintaelőkészítési lépés végén a teljes mintát FTIR mikroszkópos vizsgálatra alkalmas, adott hullámhossztartományban fényáteresztő, pl. alumínium-oxid (LÖDER ET AL., 2015), szilícium (KÄPPLER ET AL., 2016) vagy reflektáló, pl. arany bevonatú polikarbonát (SCHYMANSKI ET AL., 2018) (szűrő)felületen kell koncentrálni. A vizsgálat innen alapvetően kétféleképpen folytatódnak. Egyik esetben a szűrő felületét a FTIR mikroszkóp látható fény tartományban készített képei alapján átvizsgálják, a mikroműanyagokra jellemző morfológiával rendelkező összes részecskét mérési pontként kijelölik. Ezt követően a mérési pontokat a készülék automatikusan végigméri, a mérés eredményeként kapott spektrumokat adatbázissal korreláltatva meghatározható, hogy a kijelölt pontok közül hány mutat egyezést valamely műanyagtípussal. Ez a mérési módszer jóval fejlettebbnek tekinthető, mint a vizuális azonosítás után kézzel (csipesszel) kiválogatott részecskék (egy bizonyos almintájának) infravörös spektroszkópiás vizsgálata, hiszen itt kisebb részecskék is vizsgálhatóak, illetve a kevesebb manuális munka miatt több részecske analizálható (nem szükséges almintát képezni). Ebben az esetben a mikroműanyag koncentráció felülbecslése már nem fordulhat elő, hiszen a vizuális azonosítással ellentétben az összes feltételezett részecskéről kémiai információ alapján dönthető el, hogy műanyag-e vagy sem. Mindemellert ez a módszer sem tekinthető tökéletesnek, hiszen a vizuális válogatásban rejlő hiba lehetősége itt is fennáll, ami alulbecslést eredményezhet, hiszen az operátor nem biztos, hogy minden mikroműanyag részecskét kijelöl azonosításra. A folyamat ráadásul időigényes és a vizuális előválogatás miatt teljes egészében nem automatizálható (KÄPPLER ET AL., 2016).

Ezek a hiányosságok azonban a kémiai térképezés (*FTIR imaging*) technikájával pótolhatók. Ebben az esetben a mintaelőkészítési lépés végén a teljes mintát (a teljes szűrőfelületet) vizsgálják, mindenféle előválogatás nélkül, így az összes mintában található részecskéről anyagösszetételre utaló információ gyűjthető (KÄPPLER ET AL., 2016). A szűrő felületének mérése jellemzően 50x50 (VIANELLO ET AL., 2013) vagy 25x25  $\mu\text{m}$ -es (BALL ET AL., 2019) egyedi területek (pixelek) méréséből tevődik össze, így a folyamat sok időt vesz igénybe és

nagyon nagy méretű adatfájl keletkezik a mérés végén. A mérési idő csökkenthető csoportos elrendezésű (soros – *linear array* vagy négyzetes – *focal plane array*) detektorok használatával. Ezekkel az eszközökkel kisebb, akár 6,25x6,25 µm-es pixelek vizsgálatával is előállítható a kémiai térkép (BALL ET AL., 2019; CHEN Y. ET AL., 2020). A vizsgálat után az egyes pixelekről nyert kémiai információ (az adott anyagra jellemző infravörös spektrum) előre rögzített adatbázisban elérhető spektrumokkal korreláltatható. A korreláció alapján hamis színes kép állítható elő a különböző típusú polimerekre, amely alapján a részecskék darabszáma megadható (PRIMPKE ET AL., 2017; MINTENIG ET AL., 2019). A vizsgálat végén létrehozható, a különböző műanyag típusokat eltérő színnel jelölő hamis színes képre a **9. ábrán** mutatok be egy példát.



**9. ábra:** Hamis színes kép alumínium-oxid szűrőfelületen koncentrált, FTIR mikroszkópiával azonosított polimertípusok kategorizálása alapján (PRIMPKE ET AL., 2017).

A fentebb bemutatott módszerek a mikroműanyagok koncentrációját minden esetben részecskeszám alapján adják meg. Bizonyos esetekben a vizuális úton válogatott részecskék tömegét gravimetriásan mérik (FAURE ET AL., 2015; MASURA ET AL., 2015), ehhez azonban nagyobb részecskék válogatása szükséges, hogy a végső minta analitikai mérlegben mérhető mennyiségű legyen. Az elmúlt 5-6 évben feltörekvő vizsgálati irány a részecskék össztömegének

megadására alkalmas analitikai módszerek használata, amely a tömegre vonatkozó információn túl anyagminőségi információt is szolgáltat mérettartományra vonatkozó követelmény nélkül.

Ezen vizsgálati módszerek elve, hogy a mintát és így a mintában lévő műanyagokat oxigénmentes környezetben magas hőfokon (jellemzően 600°C-on) izzítják (pirolizálják), a keletkező gázokat gázkromatográfiás-tömegspektrometriás (GC-MS) módszerrel vizsgálják, majd az adott műanyagra jellemző karakterisztikus bomlástermékeket azonosítják. A pirolízis GC-MS módszer alkalmazása esetén a minta hőbontása egy külön pirolízis egységben történik, amelyből a fejlődő gázok közvetlenül a GC-MS rendszerbe jutnak (SCHERER ET AL., 2020; FUNCK ET AL., 2020). A termoextrakciós/deszorpciós lépést követő gázkromatográfiás-tömegspektrometriás (TED-GC-MS) meghatározás során a mintát először termogravimetriás módszerrel fokozatosan fűtik inert atmoszférán, a keletkező, adott polimerre jellemző karakterisztikus bomlástermékeket szilárd halmazállapotú szorbensen adszorbeálják (termoextrakció). A szorbens anyagot ezután fűtik (termodeszorpció), majd az így felszabaduló gázokat GC-MS rendszerbe juttatva vizsgálják. Az adott polimertípusra jellemző bomlástermékek ezekben a rendszerekben azonosíthatóak, a koncentrációjuk alapján a mintában jelen lévő polimer koncentrációja is megadható (DÜMICHEN ET AL., 2017).

E két módszer előnyei közé tartozik, hogy nincsen alsó mérethatárunk, így a kisebb mérettartományba eső mikroműanyagok és a nanoműanyagok is egyaránt azonosíthatóak. A mikroszkópos módszerekkel ellentétben nem tudnak azonban részecske darabszámra és méretre vonatkozó információt szolgáltatni (DÜMICHEN ET AL., 2017). A részecskék méretét akkor lehet ezekkel definiálni, ha a mintát előtte frakcionálják, majd az egyes frakciók mikroműanyag tartalmát külön mérik, ahogy ez Bannick és munkatársai esetében is történt (BANNICK ET AL., 2018).

A mintavételi, mintaelőkészítési és vizsgálati módszerekben rejlő különbségek egyes alfejezetekben történt átfogó ismertetése után az európai édesvizekből és/vagy üledékeikből származó főbb mérési eredményeket, az azokban alkalmazott módszerek sokféleségét az **4. táblázatban** illusztrálom.

**4. táblázat:** Európai édesvízi vizsgálatok eredményeinek összefoglalása az eltérő módszerek szemléltetése érdekében\*.

Vízminták	Mintavétel					Mintaelőkészítés		Vizsgálat		
	Helyszín	Módszer	Eszköz kialakítása	Pórus-átmérő	Minta térfogata	Elválasztás	Oxidáció	Módszer	Koncentráció	Műanyag-típus
LECHNER ET AL., 2014	Asztria, Duna	planktonháló	50 cm, kör alakú	500 µm	n.a.	H <sub>2</sub> O (~1 g/cm <sup>3</sup> )	n.a.	VIS, gravimetria	0,055-0,938 db/m <sup>3</sup> 0,002-0,011 g/m <sup>3</sup>	n.a.
MANI ET AL., 2015	Európa, Rajna	manta-háló	60x18 cm, négyzetes	300 µm	60-250 m <sup>3</sup>	NaCl (~1,2 g/cm <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	VIS, FTIR validáció	1-22 db/m <sup>3</sup>	PS, PP
FAURE ET AL., 2015	Svájci tavak, folyók	manta-háló	60x18 cm, négyzetes	300 µm	320-430 m <sup>3</sup>	NaCl (~1,2 g/cm <sup>3</sup> )	n.a.	VÍS, FTIR validáció	folyó: 0,1-6,5 db/m <sup>3</sup> tó: 1,1-22*10 <sup>4</sup> db/km <sup>2</sup>	PE, PP, PS
FISCHER ET AL., 2016	Olaszországi tavak	manta-háló	60x18 cm, négyzetes	300 µm	250-350 m <sup>3</sup> (számolt adat)	NaCl (~1,2 g/cm <sup>3</sup> )	HCl	Nile Red festés, VIS	0,2-4,1 db/m <sup>3</sup>	n.a.
SCHERER ET AL., 2020	Németország, Elba	planktonháló	17 cm, kör alakú	150 µm	3-32 m <sup>3</sup>	HCOOK (~1,6 g/cm <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> és KOH	VÍS, FTIR validáció	5,6 db/m <sup>3</sup>	PE, PP, PS
Üledékminták	Helyszín	Módszer	Eszköz	Mélység	Frakcionálás (µm)	Elválasztás	Oxidáció	Módszer	Koncentráció	Műanyag-típus
IMHOF ET AL., 2013	Olaszország, Garda-tó	Parti üledék	20x20 cm kvadrát	5 cm	n.a.	ZnCl <sub>2</sub> (~1,6 g/cm <sup>3</sup> )	n.a.	VIS, Raman spektroszkópia	8-1108 db/m <sup>2</sup>	PE, PP, PS
FAURE ET AL., 2015	Svájci tavak	Parti üledék	30x30 cm kvadrát	5 cm	5000; 1000; 300	NaCl (~1,2 g/cm <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	VÍS, gravimetria, FTIR validáció	320-2500 db/m <sup>2</sup> 0,24-2,4 g/m <sup>2</sup>	PE, PP, PS
KLEIN ET AL., 2015	Németország, Rajna	Parti üledék	Acél kanál (kb. 30 cm <sup>2</sup> területen)	2-3 cm	5000; 630; 200; 63	NaCl (~1,2 g/cm <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> és H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	VIS, gravimetria, FTIR	1784-30106 db/m <sup>2</sup> 0,022-0,934 g/kg 228-3763 db/kg	PE, PP, PS, PVC, PET, PA
FISCHER ET AL., 2016	Olaszországi tavak	Parti üledék	50x50 cm kvadrát	3 cm	5000; 1000; 500; 300	NaCl (~1,2 g/cm <sup>3</sup> )	HCl	Nile Red festés, VIS	112-266 db/kg 1922-2462 db/m <sup>2</sup>	n.a.
LESLIE ET AL., 2017	Hollandiai csatornák	Mederüledék	Van Veen	n.a.	n.a.	NaCl (~1,2 g/cm <sup>3</sup> )	n.a.	VÍS, FTIR validáció	132-10500 db/kg	n.a.
SCHERER ET AL., 2020	Németország, Elba	Mederüledék	Van Veen	n.a.	5000; 1000; 125; 20	ZnCl <sub>2</sub> (~1,6 g/cm <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> és H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	VIS, FTIR validáció, pirolízis GC-MS	335*10 <sup>4</sup> db/m <sup>3</sup> 21,4 g/m <sup>3</sup> 1544 db/kg	PE, PP, PS, PVC, PET

\*n.a.: nincs adat; VIS: vizuális szelekció

### 3. ANYAG ÉS MÓDSZER

#### 3.1. Környezeti mintavételek

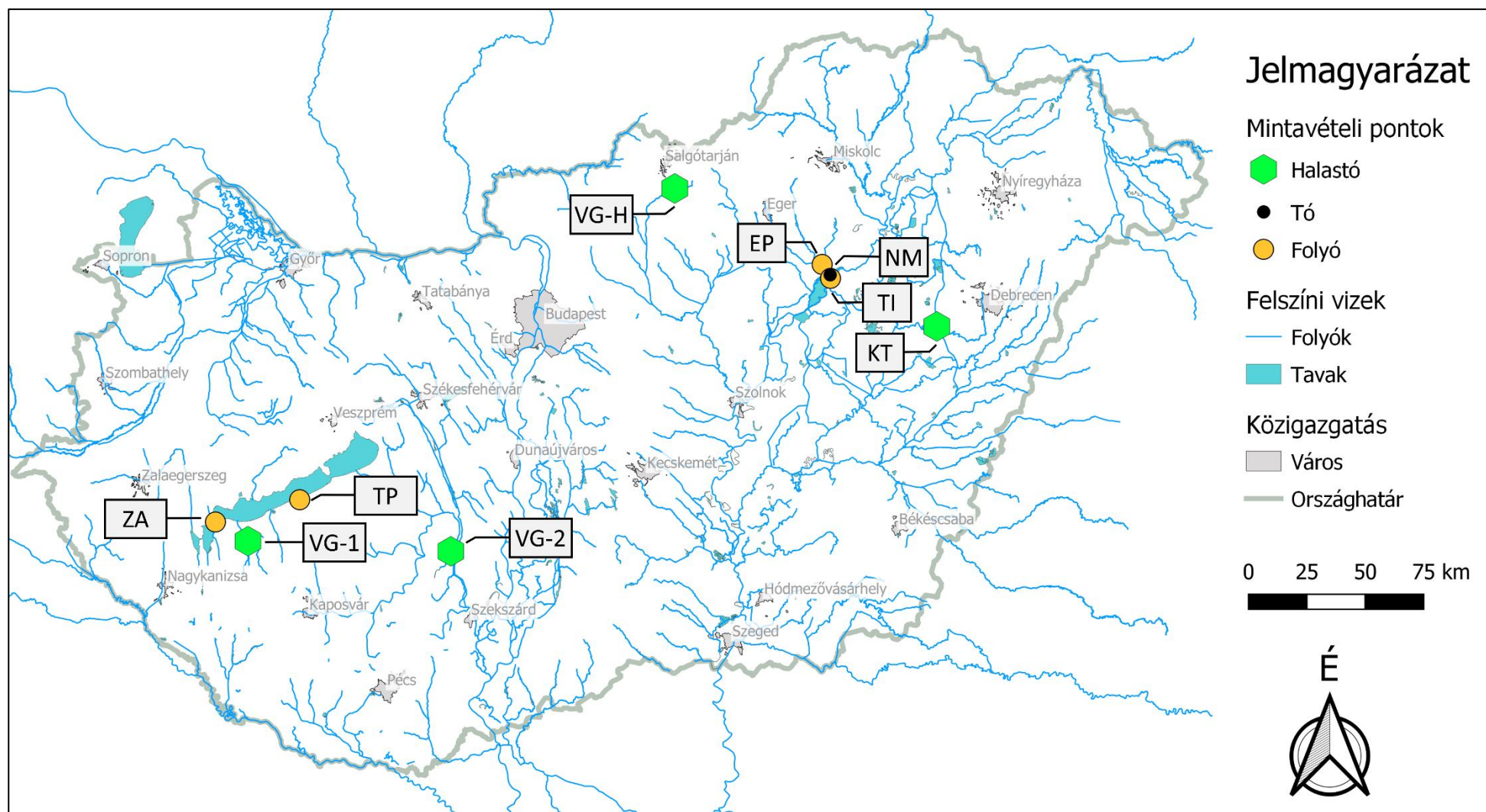
##### 3.1.1. Mintavételi pontok kijelölése

Kelet-Közép-Európa felszíni vizeiből mikroműanyag mérési eredmények nem állnak rendelkezésre és a halastavak ilyen jellegű terhelését világszinten sem kutatták, ezért céлом volt magyarországi halastavi minták mikroműanyag tartalmának a vizsgálata.

Magyarországon a földrajzi adottságok miatt a tógazdasági haltenyésztés két jellemző tótípusban történik. Az Alföldön körtöltéses, míg a dombvidékeken völgyzáró-gátas tavak találhatóak (HORVÁTH & URBÁNYI, 2004). Mindkét esetben jellemző, hogy a tavak rendelkeznek víz bevezetési és elvezetési ponttal. A halastavak mikroműanyag terheléséről, az ott végbemenő folyamatokról jobb képet kaphatunk, ha a víz- és üledékmintákat a befolyó és elfolyó pont közelében egyaránt vizsgáljuk, ennek érdekében egy körtöltéses és három völgyzárógátas halastavat választottam a mintavételek helyszínéül. A völgyzáró gátas tavak közül az egyik területén intenzív horgászturizmus zajlik. A halastavakon kívül természetes vagy természetközeli víztestek is mintázásra kerültek (folyók és tavak egyaránt). A mintavételi helyszíneket a **10. ábra** mutatja be, míg a mintákra vonatkozó részletes információk a **5. táblázatban** találhatóak.

**5. táblázat:** Víz és üledék mintavételi helyszínek adatai. (BE: befolyási pont; EL: elfolyási pont)

Minta jele (BE: befolyó, EL: elfolyó)	Mintavétel helye	GPS koordináta	Víztest típusa			
ZA	Zala (Balaton befolyó)	46.70172, 17.25849	Természetes /természetközeli			
TP	Tetves-patak (Balaton befolyó)	46.79427, 17.72820				
EP	Eger-patak (Tisza-tó befolyó)	47.69648, 20.68659				
NM	Nagy-morotva, Tisza-tó	47.65562, 20.73124				
TI	Tisza folyó	47.64220, 20.73257				
KT-BE	Kelet-magyarországi intenzív halastó (>200 ha)	Tulajdonosi kérésre az eredmények névtelenül és a pontos helyszín közlése nélkül használhatók csak fel	Körtöltéses (KT) halastó			
KT-EL						
VG-1-BE	Nyugat-magyarországi intenzív halastó (>100 ha)		Tulajdonosi kérésre az eredmények névtelenül és a pontos helyszín közlése nélkül használhatók csak fel	Völgyzáró gátas (VG) halastó		
VG-1-EL						
VG-2-BE	Nyugat-magyarországi intenzív halastó (>100 ha)			Tulajdonosi kérésre az eredmények névtelenül és a pontos helyszín közlése nélkül használhatók csak fel	Völgyzáró gátas (VG) halastó	
VG-2-EL						
VG-H-BE	Észak-magyarországi intenzív horgásztó (30 ha)				Tulajdonosi kérésre az eredmények névtelenül és a pontos helyszín közlése nélkül használhatók csak fel	Völgyzáró gátas (VG) halastó
VG-H-EL						



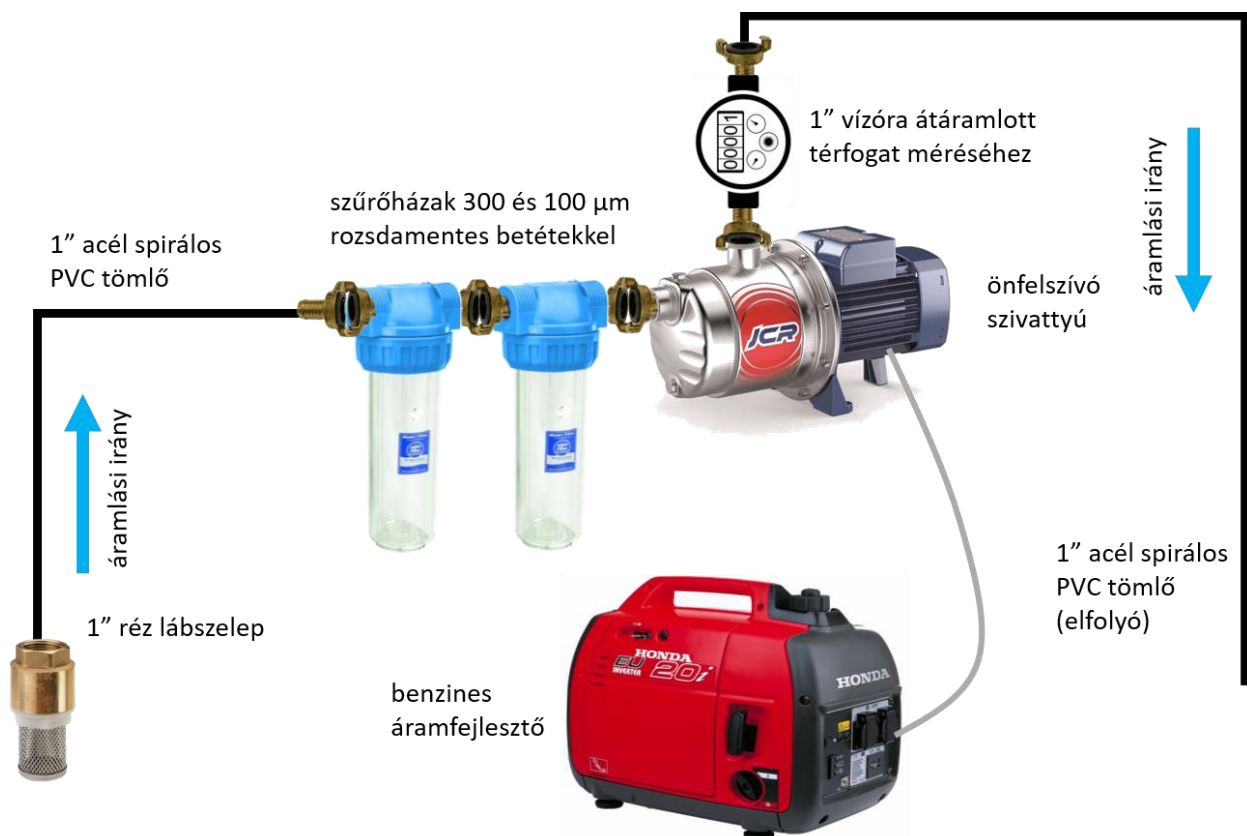
**10. ábra:** Víz és üledék mintavételi helyszínek elhelyezkedése. (VG: völgyzárógátas halastó; KT: körtöltéses halastó; VG-H: völgyzárógátas horgásztó; TP: Tetves-patak, Balaton befolyó; Z: Zala, Balaton befolyó; TI: Tisza folyó; NM: Nagy-morotva, Tisza-tó; EP: Eger-patak, Tisza-tó befolyó)

### 3.1.2. Mintavételi módszerek

#### 3.1.2.1. Felszíni víz mintavétel

A felszíni víz mintavételekhez a szakirodalom áttekintése után szűrőkből és szivattyúból álló frakcionált szűrésre alkalmas rendszert állítottam össze. Ez a módszer a planktonhálós mintavételhez hasonlítva számos előnnyel bír, különösen a hazai, sekély, jellemzően lebegőanyagban és tápanyagban gazdag eutróf természetes vizek és a hipertróf halastavak esetében.

Az alkalmazott rendszert sematikusan a **11. ábra** mutatja be. A mintavételi pontokon benzines áramfejlesztőt (Honda EU 20i) használva önfelszívó szivattyút (Pedrollo JCRm 2A) üzemeltetünk. A víz az 1" átmérőjű PVC cső végén elhelyezett, 2 mm pórusú előszűrővel ellátott réz lábszelepen keresztül jut a rendszerbe. A lábszelepet a mintavétel során 10-20 cm-el a vízfelszín alatt helyezzük el. Az előszűrő alkalmazásával a 2-5 mm közötti mikroműanyagokat és egyéb anyagokat ugyan kizárjuk a vizsgálatból, azonban a szűrők eltömődése, telítődése így jóval később következik be, így nagyobb térfogatú minta szűrhető. A szívócsonk elé 10" műanyag szűrőházakba illeszkedő rozsdamentes szűrőbetéteket (Infiltec GmbH, Speyer am Rhein, Németország) helyezünk, hasonlóan Mintenig és munkatársai vizsgálataihoz (MINTENIG ET AL., 2014; MINTENIG ET AL., 2017).



**11. ábra:** Szivattyús mintavételi rendszer felszíni vízből történő mikroműanyag vizsgálatához.

A minta a víz áramlási irányának megfelelően először 300 µm, majd 100 µm pórusátmérőjű szűrőn halad át. A szűrők ilyen rendszerben történő sorba kapcsolása tovább segíti a fentebb leírt telítődési idő kitolását, így a rendszer alkalmas a szakirodalom szerint széles körben elterjedt 300 µm-es alsó határnál kisebb mérettartományba eső részecskék gyűjtésére is. A szűrők után a szivattyúból vízmérő órán (GMB MID R100-H) keresztül távozik a szűrt víz. A vízmérő óra 0,1 L pontossággal méri az átszűrt víz térfogatát. A pontos térfogatmérés biztosítja az eredmények térfogategységre történő átszámíthatóságát. A mintavételek során átlagosan 1,5 m<sup>3</sup>, de legalább 1 m<sup>3</sup> mintát szűrtem a reprezentatív mintavétel érdekében (ld. 2.5.1.2. fejezet). Egy minta szűrése átlagosan 30-40 percet vesz igénybe. A nagy térfogatú minta helyszíni szűrésére azért van szükség, mert a szakirodalmi adatok alapján (ld. 2.3.1. fejezet) a szárazföldi felszíni vizekben csupán néhány, vagy néhány tíz részecske fordul elő 1 m<sup>3</sup> vízben. A mintavételt követően a szűrőházakat szivárgásmentesen lezártam és a mintákat ezekben szállítottam a laboratóriumba további feldolgozás céljából.

#### 3.1.2.2. Üledék mintavétel

A halastavak laza mederüledékét Van Veen mintavevővel (Itenviro Kft, Magyarország) mintáztam. Minden mintavételi ponton 2-3 kg üledéket gyűjtöttem fém tárolóedényekbe. Az edényeket közvetlen a használatuk előtt Milli-Q vízzel öblítettem az esetlegesen kiülepedő szennyeződés eltávolítása érdekében.

#### 3.1.3. Mintaelőkészítési és vizsgálati módszerek

A mintákat a szállítás során és a laboratóriumi feldolgozás előtt hűtve tároltam. A mintaelőkészítés során a külső (pl. légköri) forrásból származó esetleges mikroműanyag szennyeződés minimalizálása érdekében óvintézkedéseket vezettem be: az edények, csipeszek, vegyszeres kanalak Milli-Q vízzel való öblítése használat előtt, pamutból készült laboratóriumi köpeny viselése, a minták lamináris áramlású fülke alatti feldolgozása, szükség esetén (pl. inkubációs szakasz során), a minták alumínium fóliával történő takarása.

A víz és üledék minták előkészítéséhez a szakirodalomban is széles körben alkalmazott MPSS elválasztót (Hydrobios GmbH, Németország) használtam. Az eszköz felépítését a **8. ábrán** mutattam be (ld. 2.6.1.1. fejezet). Vízminták esetében a szűrőket és a szűrőházakat alaposan kimosva a mintákat az elválasztóeszközbe öntöttem, majd 1,2 g/cm<sup>3</sup> sűrűségű NaCl oldattal töltöttem fel. A minták kevertetését két órán át végeztem, majd a mintákat egy éjszakán át üleptettem. Üledék minták esetében az eszközbe mért üledék pontos tömegét rögzítettem, a kevertetést négy órán át végeztem, a többi lépés a vízmintáknál írtakkal megegyezik. Az egész



éjszakás ülepités után az eszköz felső elemében koncentrált kb. 200 cm<sup>3</sup> mintát az elem található golyóscsap elzárása és az elem leválasztása után főzőpohárba öntöttem, majd 200 cm<sup>3</sup> 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vel fűthető mágneseskeverőn (ARE Hot Plate, F20500162, Velp Scientific Inc., Italy) 80°C-on és 450 RPM-en egy órán át inkubáltam. A szervesanyagok oxidációját a minta elszíneződése jelezte. Ezt követően a mintát 0,2 µm pórusú, 25 mm átmérőjű alumínium-oxid anyagú, Whatman Anodisc (Merck KGaA, Darmstadt, Németország) szűrőn szűrtem. A szűrőt Bruker Lumos FTIR mikroszkóppal (Bruker Corporation, Billerica, MA, USA) ATR módban vizsgáltam. Minden mikroműanyagra utaló morfológiájú részecskét manuálisan kijelöltem, majd az infravörös spektrumot a készülék automatikusan rögzítette. A mintáról felvett spektrumokat a Nicodom FTIR adatbázissal korreláltattam. A 70%-nál nagyobb egyezést mutató részecskéket tekintettük azonosított műanyagoknak. Az azonosított részecskék darabszámát az eredeti vízminta egységnyi térfogatára (részecske/m<sup>3</sup>), üledékminták esetében az eredeti minta egységnyi tömegére (részecske/kg) vonatkoztatva állapítottam meg.

### **3.2. Mintavételi módszerfejlesztés és hatékonyság vizsgálat**

A 3.1.2.1. fejezetben bemutatott mintavételi rendszert a magyarországi vizek mikroműanyag-tartalmára vonatkozó első információk begyűjtése érdekében alkottam meg, a felépített rendszer műszaki megoldása 2018. évi bejelentést követően használatiminta-oltalom védettséget kapott (Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala lajstromszám: 5049). A rendszer használata során szerzett tapasztalatok alapján több fejlesztési igény is napvilágra került, amelyeket a következő fejezetekben ismertetek.

#### **3.2.1. A szűrt mintamennyiség és a szűrő pórusméret, mint hatékonysági jellemzők vizsgálata terepi körülmények között**

A szakirodalmi áttekintésből látható, hogy a kisebb méretű részecskék számossága a környezetben felülmúlja a nagyobbakét (ld. 2.5.1.1 fejezet) és egészségügyi hatásuk is jelentősebb lehet. Ennek érdekében a mintavételi eszköz egyik fő fejlesztési iránya a vízminta minél kisebb pórusú szűrőkön való koncentrációja úgy, hogy a mintázott nagy térfogat (>1m<sup>3</sup>) lehetőleg ne csökkenjen, illetve további fejlesztési célként a mintavételi eszköz teljes műanyagmentességét is el kívántam érni. A fejlesztések hatékonyságát terepi mintavételezések során kívántam minősíteni.

##### **3.2.1.1. Mintavételi eszköz és módszer**

A halastavak vizsgálata során alkalmazott szűrők közül a 300 µm-es betét pórusátmérője megfelel a leggyakrabban használt planktonhálós mintavételi technikának, de az általam alkalmazott 100 µm-es szűrőbetét pórusméretéhez közelítő planktonháló (manta-háló)

applikációjára is lehet példát találni, ahogy ezeket az **4. táblázatban** szemléltettem (2.6.3. fejezet). A szűrési hatékonyság tesztelésénél célom volt azonban, hogy a 100 µm-nél is kisebb részecskék szűrésére alkalmas rendszert állítsak össze. Ennek érdekében megvizsgáltam, hogy kisebb pórusú szűrők önmagukban vagy sorba kapcsolt elrendezésben alkalmasak-e nagy térfogatú (1-2 m<sup>3</sup>) vízminta szűrésére. A vizsgált szűrőkapcsolási beállítások a következőképpen alakultak:

- 15 µm
- 50-15 µm
- 50-25 µm
- 100-50-15 µm

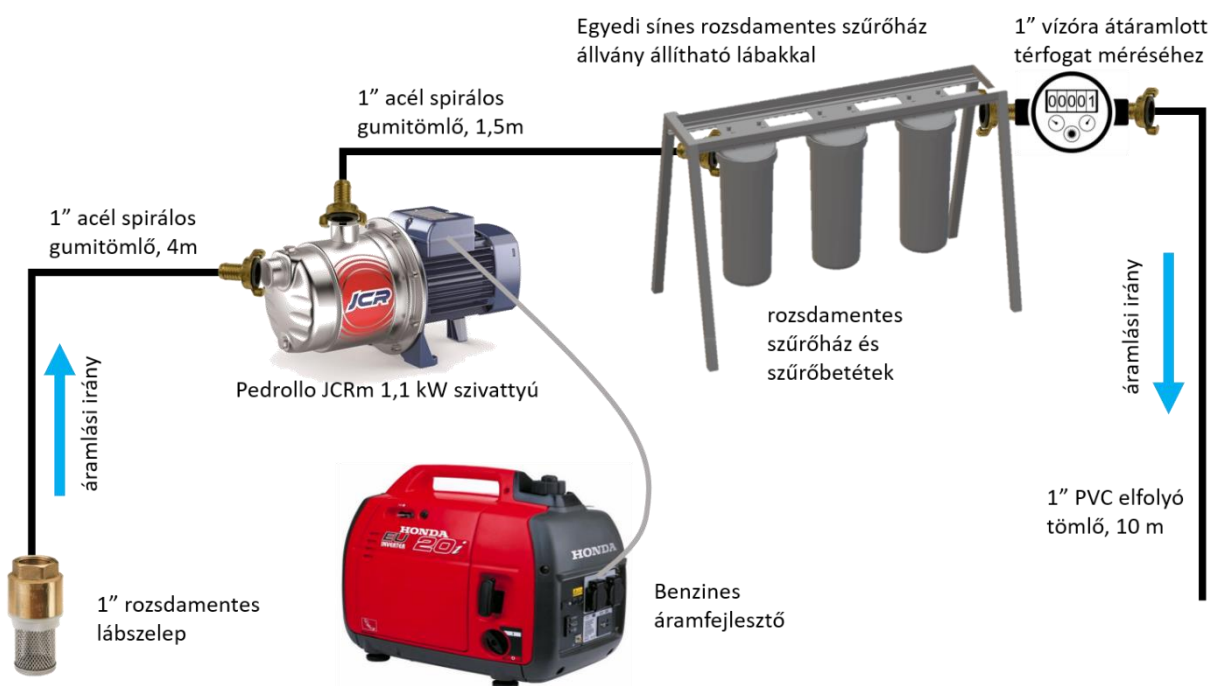
A vizsgálatokhoz használt szűrőkapcsolási beállításokból választ kaphatunk, hogy lehetséges-e 15 µm-es vagy 25 µm-es alsó mérethattárral nagy mennyiségű, és így a környezetben jellemző mikroműanyag részecskeszám vonatkozásában reprezentatív vízmintákat gyűjteni. A választott alsó szűrési mérethattárok közelítenek az alkalmazott azonosítási technikával, az FTIR mikroszkópiával mérhető legkisebb részecskék méretéhez (kb. 10 µm).

A pórusátmérő csökkentésén túl a rendszer fejlesztése során általános műanyagmentességre törekedtem. Ez a kisebb méretű részecskék begyűjtése, vizsgálata esetén különösen fontos, mert ebben a mérettartományban a műanyag alkatrészekről, szerelvényekről esetlegesen leváló apró fragmentek jelentős torzulásokat okozhatnak a mérési eredményekben. Ennek minimalizálása érdekében a PVC csöveket gumitömlőkre cseréltem, a PP szűrőházakat rozsdamentes acélból készütekre.

A műanyagmentesség érdekében felhasznált új anyagok, alkatrészek nem jelentenek egy teljesen új mintavételi koncepciót. A **11. ábrán** bemutatott, halastavi mintavételekhez használt rendszer alapvető felépítését mindössze annyiban változtattam meg, hogy a szűrőket a szivattyú után helyeztem el (egy gumitömlő közbeiktatásával), hogy a szűrők tömődése ne okozza a szivattyú csökkent térfogatáramon való működését és így esetleges károsodását. A szűrőházakat egy praktikus állványra rendeztem, amely állítható lábakkal rendelkezik, így minden terepi körülmény között jól alkalmazható, a szűrőházak pedig könnyen összekapcsolhatók, ezt a **12. ábrán** szemléltetem. A fejlesztett szűrőrendszer sémáját a **13. ábrán** mutatom be.



**12. ábra:** Sorba kapcsolt szűrők egyedi állványon és gumitömlő csatlakozások.



**13. ábra:** Szűrőhatékonyság terepi tesztelése és mintavételi hatékonyság üzemi tesztelése során használt, fejlesztett mintavevő rendszer.

### 3.2.1.2. Mintaterületek kijelölése

A szűrési hatékonyság teszteléséhez különböző jellegű álló- és folyóvizeket jelöltem ki. Szempont volt a víztest mérete és jellege, valamint a szűrést befolyásoló, várhatóan eltérő tulajdonságok (pl. lebegőanyag tartalom, zavarosság) megléte. Ennek érdekében folyóvizekből egy kisméretű dombvidéki vízfolyást (Tetves-patak, Visz), valamint egy nagyméretű síkvidéki

folyót (Duna, Komárom) választottam a mintavételek helyszínéül. Állóvizekből egy sekély vizű, intenzíven halasított termelőtavat (Vácszentlászlói-víztározó tó) és egy mély vizű bányatavat (Nyékládháza, kavicsbányató) mintáztam.

A víztestek jellemzése érdekében minden mintavétel során Secchi-koronggal mértem a vízoszlop átlátszóságát, helyszíni multiméterrel (WTW Multi 3630) a pH-t és fajlagos elektromos vezetőképességet, fotometriás elven működő zavarosságmérővel (Turbiquant 1100 IR, Merck KGaA, Darmstadt, Németország) a felszíni víz zavarosságát. A vizek lebegőanyag tartalmának meghatározásához egy liter mintát gyűjtöttem üveg edénybe, majd azt hűtve a laboratóriumba szállítottam. Ott a mintát ismert tömegű, 0,45 µm pórusú membránszűrőre (Macherey-Negel GmbH, Düren, Németország) szűrtem. A membránszűrőket először szobahőmérsékleten, majd 105°C-on tömegállandóságig szárítottam. A lebegőanyag tartalmat gravimetriás módszerrel határoztam meg a membránszűrő szűrés utáni és előtti tömegének különbözetéből számolva. Az eredményeket mg/L értékben adtam meg.

#### 3.2.1.3. Szűrőbetétek alkalmazhatóságának vizsgálata

A szűrőkapacitás megbízható minősítése érdekében a mintavételeket három ismétlésben végeztem. Két mintavétel között legalább egy hét telt el. Ez biztosítja az egyes víztestek természetes változását az időjárás, illetve vízjárás függvényében.

A szűrőkapacitás értékelése több szempont alapján történt. A legfontosabb az, hogy az adott szűrőrendszer minden víztípuson nagy mennyiségű vízmintát legyen képes koncentrálni. Ennek érdekében a mintavételt akkor tekintettem elfogadhatónak, ha az egyedi mérésekben legalább 1 m<sup>3</sup>, míg a három ismétlés átlagaként legalább 1,5 m<sup>3</sup> víz mintázható volt. Optimálisan 2 m<sup>3</sup> átszűrt térfogatot kívántam elérni.

A szűrők eltömődésének jellemzéséhez a rendszeren átszívott vízmennyiség értékét két percenként rögzítettem, így a térfogatáram időbeli változása nyomon követhetővé vált. Minden mintavétel során a mintázott víztestekből (nyers víz) és a szűrt vízből is vettem mintát a lebegőanyag tartalom meghatározása érdekében. Ezen túlmenően a nyers és szűrt minták zavarosságát is megmértem, minden alkalommal három-három párhuzamosban.

#### **3.2.2. A mikroműanyagok visszanyerési hatásfokának vizsgálata üzemi méretű modellrendszerben végzett mintavétel során**

A mintavevő berendezés egyik fontos tulajdonsága, hogy nagy mennyiségű mintát gyűjtsön minél kisebb pórusú szűrőfelületen. Ez azonban még nem szolgáltat információt arra vonatkozóan, hogy a környezetben ténylegesen jelenlévő mikroműanyag koncentrációt a minta megfelelően reprezentálja-e, csak az adott rendszerrel, módszerrel begyűjthető

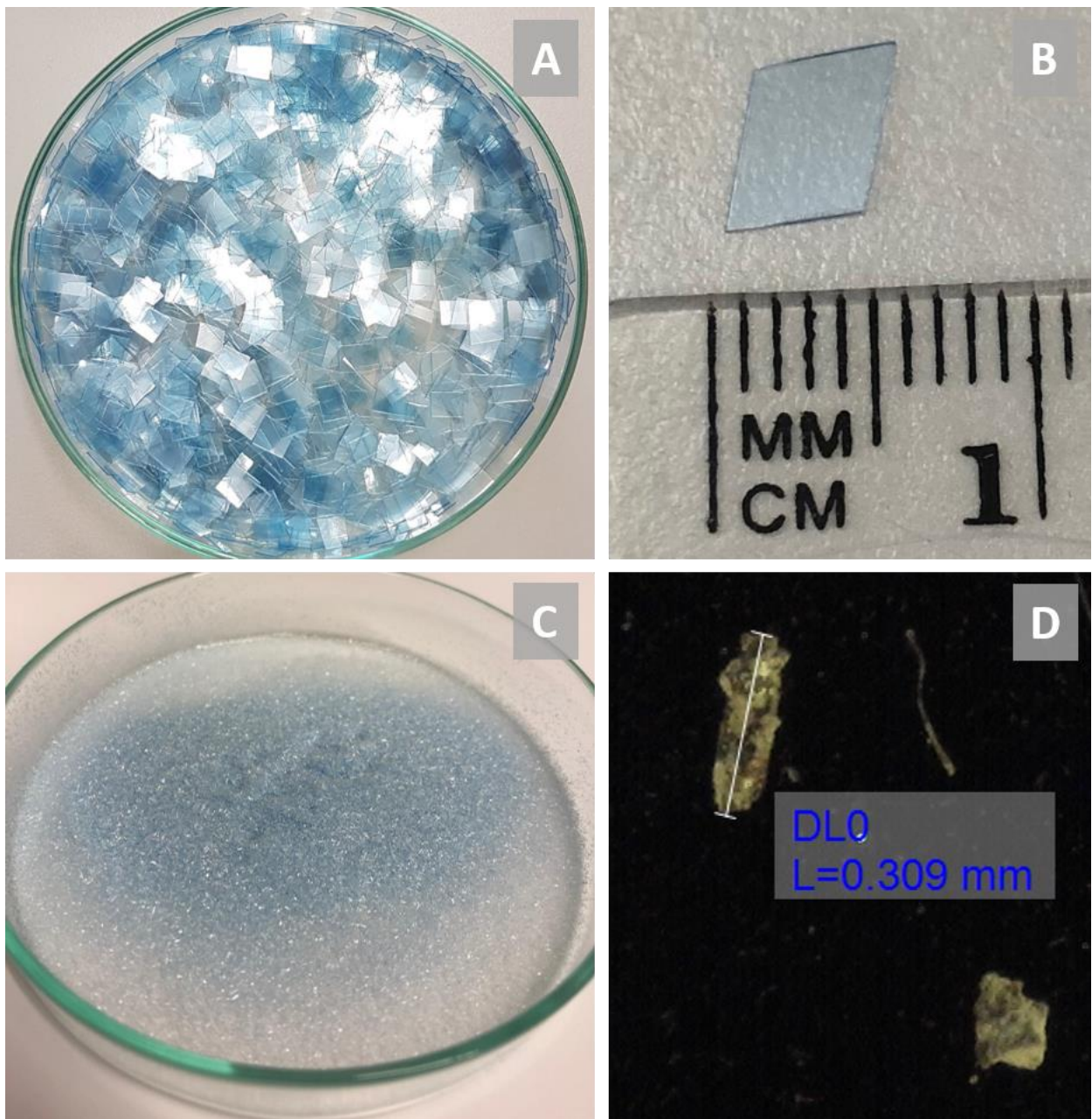
mikroműanyagokról nyújt információt. A mikroműanyagok visszanyerési hatásfokára irányuló vizsgálatokat a nemzetközi szakirodalomban ez idáig mindössze néhány alkalommal végeztek (ZIAJAHROMI ET AL., 2017; BANNICK ET AL., 2018; FUNCK ET AL., 2020). Ezek gravitációs elven működő rendszerek voltak, azonban nyomás alatti kaszkád szűrőrendszer hatékonyságát még egyáltalán nem tesztelték, így kutatásom célja volt az alkalmazott berendezés mikroműanyag visszanyerési képességének vizsgálata. Mivel ezeket a kísérleteket a terepi szűrőhatékonyság vizsgálatokat követően végeztem, itt már nem volt szükség különböző szűrőkaskádok alkalmazására, csak a legjobb eredményeket mutató 50-25 µm-es betéteket vizsgáltam.

#### 3.2.2.1. Referencia mikroműanyagok és előállításuk

A mikroműanyagok visszanyerési hatásfok mérésének a végrehajtásához elengedhetetlen fontosságú egy minél több paraméterben kontrollált kísérleti rendszer létrehozása. Ennek egyik fő alkotóeleme az ismert anyagú, méretű, sűrűségű és alakú mikroműanyagok használata. Mivel kereskedelmi forgalomban jellemzően csak porok vagy mikrogyöngyök érhetők el, így a használni kívánt egyéb jellegű mikroműanyagokat saját magamnak kellett előállítani.

A műanyag részecskéket kriogén körülmények között végzett őrléssel, majd azt követő frakcionálással állítottam elő. Alapanyagul a leggyakrabban használt csomagolások közül választottam: PE, PP, valamint PVC anyagú fóliákat és PET palack oldalfalából vágott lemezeket is alkalmaztam. Mivel a fóliák sűrűségéről és vastagságáról gyártói információ nem volt elérhető, ezen értékek meghatározása is szükséges volt piknométeres sűrűségmérés (3-3 párhuzamos) és mikrométeres vastagságmérés (9-9 párhuzamos) során.

A kiindulási anyagokból 0,5-1 cm-es darabokat vágtam ollóval, majd a Retch GmbH cég által gyártott CryoMill golyósmalommal őrltem mikrométeres tartományra. A CryoMill lehetővé teszi olyan anyagok darálását melyek a súrlódás által keltett hőhatás miatt megolvadnának. Ennek kiküszöbölését úgy érték el, hogy a rendszert folyékony nitrogénnel hűtik a darálás előtt és közben, ami megakadályozza a darált minta károsodását. Az őrléshez a következő programot alkalmaztam: 120 másodpercig előhűtés  $1 \text{ s}^{-1}$  frekvenciájú rázás mellett, majd 120-180 másodperc őrlés  $25-30 \text{ s}^{-1}$  frekvencián. A PVC kivételével folyamatot kétszer ismételttem. A PVC esetében az anyag lágysága miatt egy ciklussal is elérhető volt a kívánt eredmény. A kiindulási és darált mintákat a **14. ábrán** szemléltetem a PET példáján.



**14. ábra:** A PET minta kézi aprítása (A; B) és a CryoMill darálása utáni állapot (C), valamint a darált részecskékről készült mikroszkópos felvétel (D).

A darálás után a keletkező mikroműanyag részecskék szemcseméret eloszlása változó, ezért definiált mérettartományú frakciókat hoztunk létre szitálással. Ehhez a Retsch GmbH cég által forgalmazott 100 mm átmérőjű drótszövet szitasort használtuk a következő pórúsátmérőjű szitákkal: 500  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  és 20  $\mu\text{m}$ . Az öt frakciót külön Petri-csészékbe gyűjtöttük. A kísérletekhez a környezeti szempontból relevánsnak tekinthető, 300-100  $\mu\text{m}$  tartományú mikroműanyagokat használtam, mivel a mintázott mikroműanyagokra a szakirodalomban jellemző a 300  $\mu\text{m}$ -es alsó mérethatár, a halastavak vizsgálata során pedig 100  $\mu\text{m}$ -es alsó mérethatárt alkalmaztam.

A fóliák mellett különböző típusú szintetikus szálakat is használtam. Ezek csak hosszabb szálak formájában érhetőek el kereskedelmileg (Kaposplast Kft., Magyarország), így a szükséges mérettartományba eső filamenteket szintén elő kellett állítani. Kisméretű részecskék előállítását leíró módszerek találhatóak a szakirodalomban (COLE, 2016; FREHLAND ET AL., 2020), ugyanakkor jelenleg egyáltalán nem elterjedtek, ezért a gyakrabban leírt kézi aprítást (COLE ET AL., 2014; QUINN ET AL., 2017; CARON ET AL., 2018; VERMERIEN ET AL., 2020) használtam. A PP; PA és PET szálakat 1-1,5 mm hosszúságú darabokra vágtam.

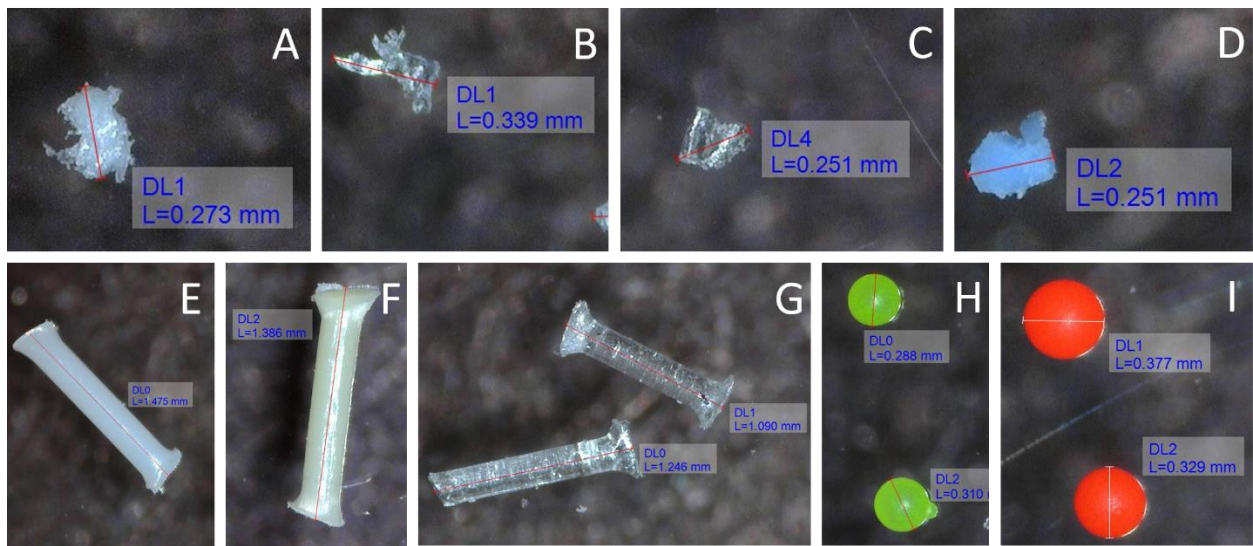
A fent bemutatott anyagokon túl kereskedelmi forgalomban kapható, UV fluoreszcensen jelölt PE mikrogyöngyöket (Cospheric Llc., USA) is használtam a kísérletek során. A mintavételi hatékonyság üzemi vizsgálata során használt mikroműanyagok részletes tulajdonságait a **6. táblázatban** összegzem. Mindegyik típusú mikroműanyagból 30 részecskét egy csipesz segítségével digitális mikroszkóp alatt kiszámoltam (Dino-Lite Edge AM4115TL; 10-140x nagyítás), majd 40 cm<sup>3</sup>-es üveg fiolában 0,1%-os Tween 80 (Sigma Aldrich, USA) oldatban szuszpendáltam (Cospheric Llc. gyártói ajánlás). A részecskék morfológiáját 100x nagyításban készült felvételeken a **15. ábrán** mutatom be.

**6. táblázat:** A mintavételi hatékonyság üzemi vizsgálata során használt mikroműanyagok részletes tulajdonságai.

Alak	Műanyag típus	Szín	Sűrűség [g/cm <sup>3</sup> ]	Méret [µm]	Vastagság [µm]
Mikro-gyöngy	PE	Piros	1,2	300-355	-
	PE*	Kék-zöld	0,98	250-300	-
Fragment	PP	Átlátszó	0,903	100-300**	30
	LDPE	Fehér	0,951	100-300**	72
	PVC	Kék	1,285	100-300**	101
	PET	Világoskék	1,371	100-300**	144
Szál	PP	Ezüst	0,9	1000-1500	180
	PA	Fehér	1,14	1000-1500	230
	PET	Világosbarna	1,3	1000-1500	200

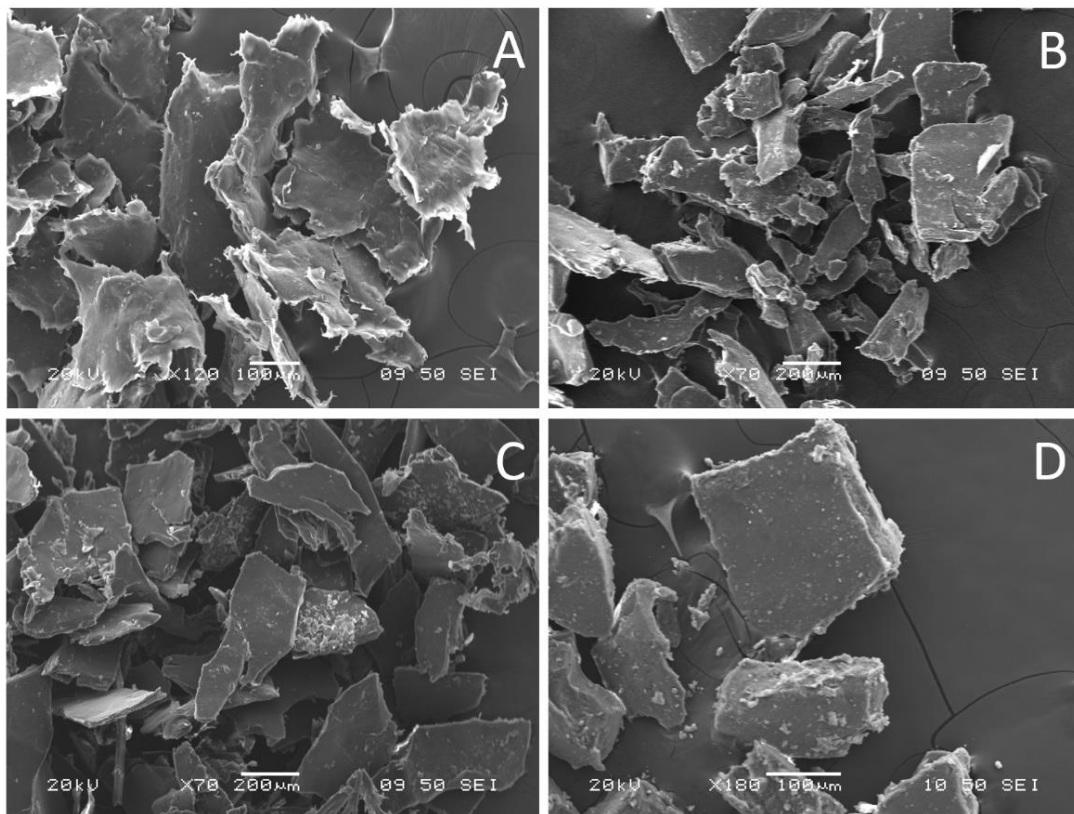
\*Ez az anyag csak az FN (felszín, nincs keverés) és KN (vízoszlop közép, nincs keverés) beállítások során került alkalmazásra a polimer sűrűség visszanyerésre gyakorolt hatásának méréséhez (áramlásmentes teszt környezetben).

\*\* Szítasor pórusmérete alapján definiált mérettartomány.



**15. ábra:** Egyes mikroműanyagok mikroszkópos felvétele 100x nagyításban. *Fragmentek* – A: polietilén; B: polietilén-tereftalát; C: polipropilén; D: polivinil-klorid. *Szálak* – E: poliamid; F: polietilén-tereftalát; G: polipropilén. *Mikrogyöngyök* – polietilén 0,98 g/cm<sup>3</sup> (H) és 1,3 g/cm<sup>3</sup> (I).

Ahogy a **16. ábrán** látható, a fragmentekről pásztázó elektronmikroszkópos felvételek is készültek JEOL JSM-5500LV készülékkel, nagyvákuum módban másodlagos elektrondetektort használva. A minták rögzítése réz mintatartókon szén-szálas ragasztószalaggal történt, valamint a töltődés megakadályozása érdekében arany-palládium filmmel lettek bevonva.



**16. ábra:** Fragmentek pásztázó elektronmikroszkópos felvételei. (A: polietilén; B: polietilén-tereftalát; C: polipropilén; D: polivinil-klorid)



### 3.2.2.2. A mikroműanyagok visszanyerési határfokának megállapítására vonatkozó mintavételi kísérletek beállítása

A műanyag szennyeződés kiküszöbölése miatt a mérési rendszer összeállításához fém kísérleti térre (tartályra) volt szükségem, amely a reprezentatív minta biztosítása érdekében több köbméter víz tárolására alkalmas. Az alkalmazott tartály rozsdamentes acélból készült, 1 x 1 x 3 méteres. A betöltött víz keverését a tartály hossz tengelye mentén mozgatható keverő lapátokból álló rendszer segítette. A keverő bekapcsolt állapotban 22 fordulat/perc sebességű volt. Az alkalmazott tartály és keverő képe a **17. ábrán** látható.



**17.ábra:** A mikroműanyagok visszanyerési határfokának megállapítására vonatkozó mintavételi kísérletekhez használt tartály és keverő berendezés.

A tartály feltöltéséhez 15 µm-es szűrőn szűrtem át a hálózati ivóvizet (csapvizet) az esetlegesen jelen lévő műanyagszennyezés elkerülése érdekében. Amikor a töltés során a vízmennyiség a tartályban elérte az 1,5 m<sup>3</sup>, a 0,1%-os Tween oldatban szuszpendált részecskéket (mindegyik típusból 30 darab, összesen 240 darab) a tartályba adagoltam, majd a kevertetés elindítása után a tartályt 2,4 m<sup>3</sup>-ig töltöttem. A végső mikroműanyag koncentráció a teszrendszerben 100 db/m<sup>3</sup> volt, ami környezetileg relevánsnak tekinthető (ZHAO ET AL., 2014; MANI ET AL., 2015; WANG ET AL., 2017).

A mintavételekhez a **13. ábrán** (3.2.1.1. fejezet) látható elrendezés szerint használtam a mintavevő eszközt. A szűrőházakba 50 és 25  $\mu\text{m}$ -es szűrőbetéteket helyeztem. Minden ismétlésben 1,5  $\text{m}^3$  vizet mintáztam, a mintázott térfogatot 0,1 L pontossággal rögzítettem. A mintázás alatt az átlagos térfogatáram 65 L/perc volt. A mintavételek végeztével a tartályban maradt vizet leeresztettük és kétszer átöblítettük a tartályt a fentebb leírt módon szűrt vízzel a következő feltöltés előtt.

A kísérlet során öt különböző beállítással vettem mintát a tartályból, mindegyik beállítás és a műanyagreszecskek nélkül végzett kontroll mérés esetében három ismétlést végeztem. Az öt beállítás a felszívó csomák mélységének és a keverés intenzitásának különböző kombinációjából adódott. A felszívó csomák helyzete alapján a mintákat a víz felszínéről (10 cm-rel felszín alatt) vagy a vízoszlop közepéről vettem. Mindkét esetben a lábszelep helyzetét a vízszint csökkenésének megfelelően folyamatosan korrigáltam. A természetben előforduló különböző áramlási viszonyú víztípusok modellezése érdekében a rendszert (1) folyamatosan (F), (2) periodikusan (P) vagy (3) egyáltalán nem kevertettem (N). Amennyiben a mintavétel során keverés nem volt, úgy a tartály feltöltése és a részecskek homogenizálása után a rendszert 30 percen keresztül bolygatatlanul hagytam, hogy a részecskek a természetes eloszlásuk szerint elrendeződhessenek. A periodikus keverés során a keverőlapátokat minden percben 10 másodpercig üzemeltettem. A kísérletek során negatív kontroll (háttér) méréseket is végeztem részecskek hozzáadása nélkül (VAK). A különböző mintavételi beállításokat a **7. táblázatban** foglalom össze.

**7. táblázat:** Mintavételi hatékonyság vizsgálata során alkalmazott kísérleti beállítások.

Mintavételi beállítás azonosítója	Mintavételi mélység	Keverés intenzitása
FF	Felszín	Folyamatos
FP	Felszín	Periodikus
FN	Felszín	Nincs keverés
KP	Vízoszlop közép	Periodikus
KN	Vízoszlop közép	Nincs keverés
VAK	Felszín	Folyamatos

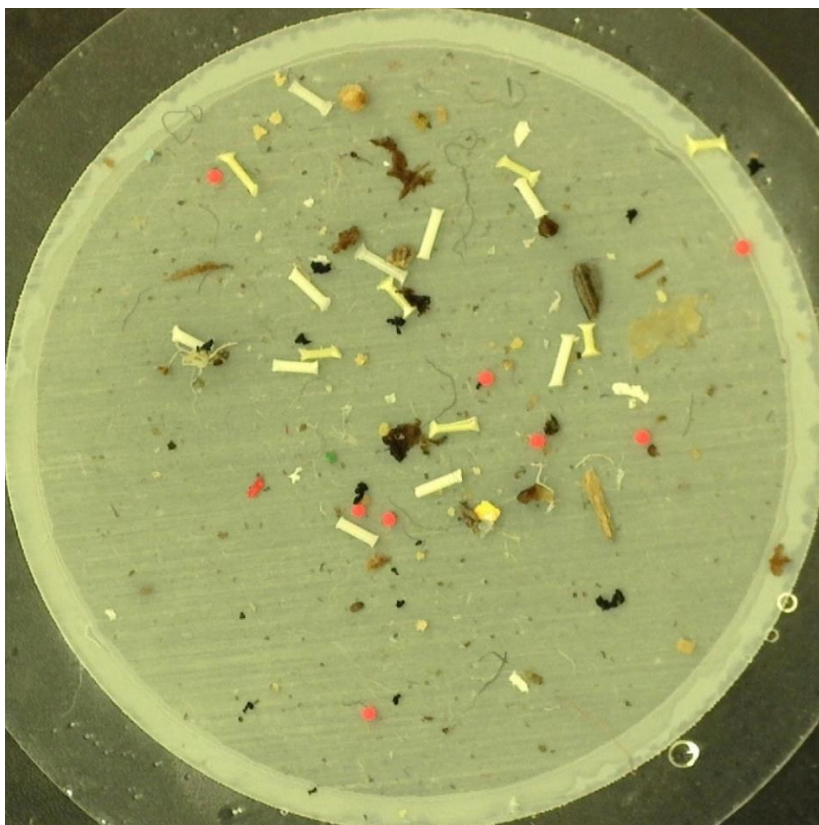
### 3.2.2.3. Mikroműanyagok azonosítása

A mintavételek után a mintákat a szűrőházakból és a szűrőbetétekről 5  $\mu\text{m}$  pórusú szűrőn szűrt, ioncserélt vízzel egy főzőpohárba mostam, majd 25 mm átmérőjű, 0,2  $\mu\text{m}$  pórusú alumínium-oxid szűrőre (Whatman Anodisc, Merck KGaA, Darmstadt, Németország) szűrtem. Az így keletkező mintát a **18. ábrán** szemléltetem. A szűrőket először optikai mikroszkóppal (Dino-Lite Edge AM4115TL, 10-140x nagyítás) UV fény alatt (OP UV LED, 365 nm) vizsgáltam

a fluoreszcens mikrogöngyök számlálásához. A mintát végül Fourier-transzformációs (FT) spektrofotométerhez kapcsolt mikroszkóppal vizsgáltam a közeli infravörös (NIR) hullámhossztartományban.

A mérések PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR spektrofotométerhez kapcsolt PerkinElmer Spotlight 400 FT-IR/FT-NIR MCT (higany-kadmium-tellurid) sordetektorral szerelt képalkotó mikroszkóppal (PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, USA) történtek. Az Anodisc-re szűrt minták mérése kvarc optikai ablakok (Foss NIR Systems, Inc., USA) közé szorítva, transzmissziós módban történt. A mérési eredmények az Anodisc szűrőről felvett háttér értékekkel korrigálásra kerültek. Az adatgyűjtés 4 scanszámmal,  $16\text{ cm}^{-1}$  felbontással  $2,2\text{ cm/másodperc}$  interferométer sebességgel történt  $6500$  és  $4000\text{ cm}^{-1}$  hullámszámtartományban. A szűrő felülete  $25\text{ }\mu\text{m}$  méretű pixelenként került letapogatásra, ami azt jelenti, hogy az alkalmazott legkisebb ( $100\text{ }\mu\text{m}$ ) részecskék is több pixelben jelennek meg, így javítva az anyag típus és alak elemzését. Egy szűrő teljes mérési ideje kb. 5 óra. Az adatok SpectrumIMAGE 1.6.5.0396 szoftverrel (PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, USA) kerültek rögzítésre.

A mikroműanyagok azonosítása referencia spektrumokkal való korreláltatás alapján történt, a legalább 80%-os egyezést mutató részecskék értékelése történt meg. Az automatikus képelemzés után a kémiai térképet a látható képpel összehasonlítottam az esetleges hibák korrigálása érdekében (pl. azonos anyagú átfedő szálak vagy részecskék a szoftver által egy egységként kerülnek azonosításra).

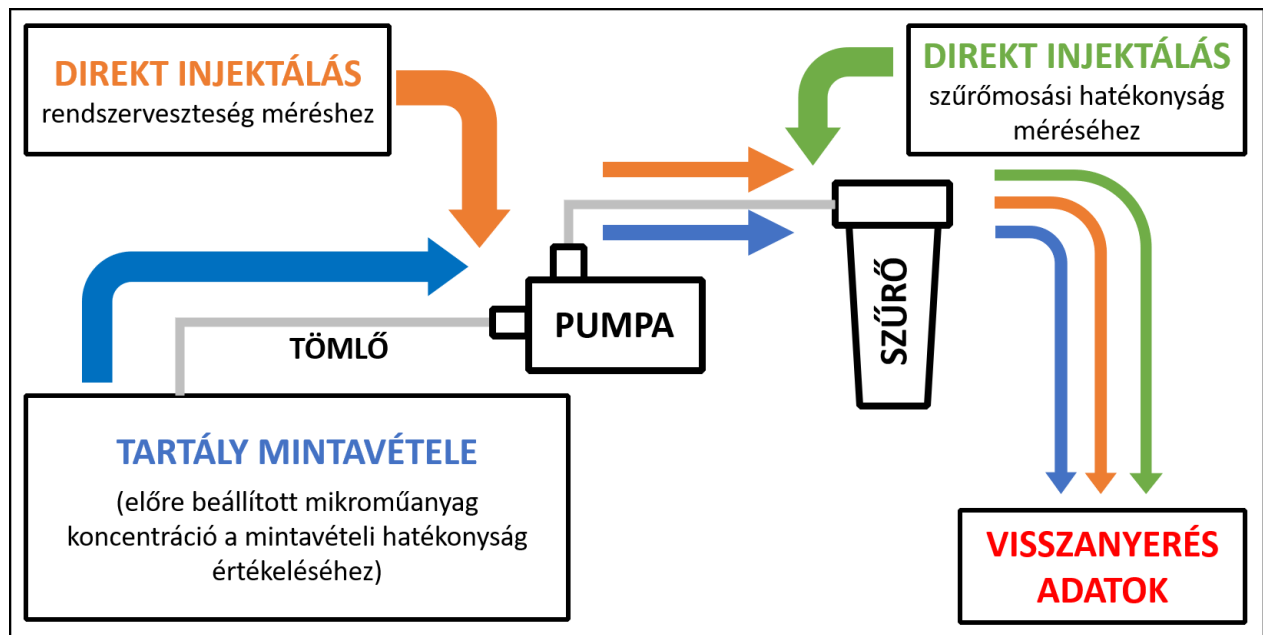


**18. ábra:** Referencia mikroműanyagok 25 mm-es Anodisc szűrőn.

### 3.2.2.4. Kiegészítő mérések

A mintavétel hatásfokát vizsgáló kísérletben többlépcsős értékelést végeztem. Nem csak a modellrendszerből történt mintavételek eredményeit vizsgáltam, hanem kiegészítő méréseket végeztem az esetlegesen fellépő részecske veszteségek felderítése érdekében. A különböző mérések összefüggését, a mérések sematikus folyamatát a **19. ábrán** mutatom be.

A 3.2.2.2. pontban bemutatott kísérlet a tartályban beállított és a mintavétel végeredményként előálló mikroműanyag koncentrációk közötti különbséget vizsgálja. A tartályba töltött víz nem került teljes mértékben átszűrésre, így nem tudható, hogy a beállított koncentráció és a mért mikroműanyag darabszám között mutatkozó különbséget a tartályban maradó mikroműanyagok, vagy a mintavevő rendszerben esetlegesen elvesző részecskék okozzák. Ennek megválaszolása érdekében további információt kívántam gyűjteni a mintavevő eszközről: (1) az összes lábszelepbe jutó részecske a szűrőkaszkádra kerül-e, illetve (2) a szűrőkön gyűjtött összes részecske hatékonyan lemosható-e az Anodisc szűrőkre.



**19. ábra:** A mintavételi hatásfok többlépcsős ékelésének folyamatábrája.

Az első kérdés megválaszolásához a mintavevő rendszert terepi körülmények között vizsgáltam. A Duna mintázása során 500 liter minta szűrését követően 10-10 fluoreszcensen jelölt, 0,1% Tween 80 oldatban szuszpendált mikrogöngyöt (Cospheric Llc.,  $0,98 \text{ g/cm}^3$  és  $1,2 \text{ g/cm}^3$ ) közvetlenül a felszívócsonkba injektáltam automata pipetta segítségével, majd további 500 liter mintát szűrtem. A vizsgálatot öt ismétlésben végeztem. A szűrők és szűrőházak tartalmát a laboratóriumban 47 mm átmérőjű, 8  $\mu\text{m}$  pórusú cellulóz nitrát szűrőre (Labsystem Kft., Magyarország) szűrtem, majd a fluoreszcens részecskéket optikai mikroszkóppal (Dino-Lite Edge

AM4115TL, 10-140x nagyítás) UV fény alatt (OP UV LED, 365 nm) megszámláltam. Mikroműanyag-mentes kontroll mintával is elvégeztem a folyamatot.

A szűrőházak és szűrőbetétek mosása során fellépő veszteség vizsgálatát laboratóriumi körülmények között végeztem korábban vett (fluoreszcens mikroműanyagoktól mentes) környezeti mintákat használva. A szűrőházakban lévő mintákhoz a víz bevezetési nyíláson keresztül 10-10 fluoreszcensen jelölt mikrogöngyöt (Cospheric Llc., 0,98 g/cm<sup>3</sup> és 1,2 g/cm<sup>3</sup>) adtam. A szűrőházakat ezt követően újra lezártam, majd síkrázó berendezésre helyeztem 10 percre 170 RPM-en. A rázatást követően a szűrők és szűrőházak tartalmát 47 mm átmérőjű, 8 µm pórusú cellulóz nitrát szűrőn (Labsystem Kft., Magyarország) engedtem át, majd a fluoreszcens részecskéket optikai mikroszkóppal (Dino-Lite Edge AM4115TL, 10-140x nagyítás) UV fény alatt (OP UV LED, 365 nm) megszámláltam. Mikroműanyag-mentes kontroll mintával is elvégeztem a folyamatot.

Minden munkafolyamat során betartottam a 3.1.3. fejezetben bemutatott óvintézkedéseket a minták elszennyeződésének megelőzése érdekében (pamut ruházat, minta fedése, használt eszközök öblítése, lamináris box).

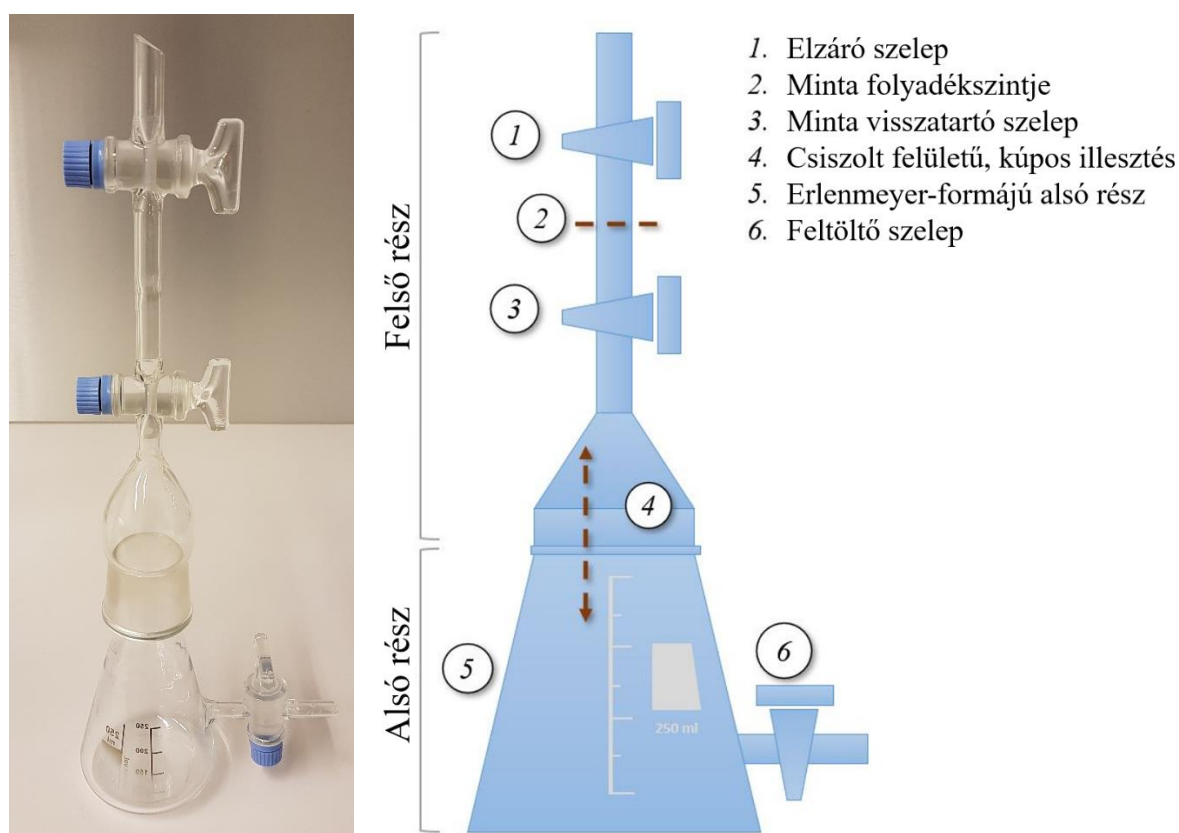
### **3.3. Mintaelőkészítési módszerfejlesztés és hatékonysági vizsgálat**

A mintavétel hatásfokának ismerete egy lépéssel közelebb visz a pontosabb mikroműanyag mérési eredmények eléréséhez, azonban a mintaelőkészítési során is veszteségek merülhetnek fel, így fontos e módszerek hatásfokát is vizsgálni.

#### **3.3.1. A saját fejlesztésű „Small Volume Glass Separator (SVGS)” felépítése és működése**

A mintaelőkészítés egyik fő lépése a sűrűségkülönbség alapján történő elválasztás. Ahogy azt a 2.6.1.1. fejezetben bemutattam, a szakirodalomban különböző eszközök és sóoldatok alkalmazásával érik el a mikroműanyagok flotációját. A legelterjedtebb, kereskedelmi forgalomban is kapható és az általam a halastavi üledékminták vizsgálatához is használt MPSS nagy térfogatú, így annak használata a nagyobb sűrűségű oldatokkal (pl. ZnCl<sub>2</sub>) komplikált és költséges. Szintén elterjedt az általános laboratóriumi üvegeszközök használata, azonban ezek nem céleszközök, így a fellépő mikroműanyag veszteség nagyobb lehet. A különböző rendszerek előnyeit ötvözve olyan eszközt terveztem, amely gyors és költséghatékony mintaelőkészítést tesz lehetővé. Kis térfogatának köszönhetően könnyebben alkalmazható nagyobb sűrűségű sóoldat az elválasztáshoz és a minimális számú mintatranszfer lépéseknek köszönhetően minta szennyeződése és a részecskék elvesztése csökkenthető. 2019. évi bejelentést követően a felépített rendszer műszaki megoldása használatiminta-oltalom védettséget kapott (Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala lajstromszám: 5155).

A Small Volume Glass Separator (SVGS – kis térfogatú üveg elválasztó) – amelyet a **20. ábrán** szemléltetnek – két boroszilikát üvegből készült részből áll, amelyek kúpos alakú, csiszolt felületen illeszkednek egymáshoz. A minta az alsó rész szájnyílásán keresztül tölthető az eszközbe. A minta betöltésekor üveg bevonatú mágneses keverőt is elhelyezünk az alsó részben, amely a homogenizálást segíti majd. A felső részt a helyére illesztjük, majd az oldalsó feltöltő szelepen át az edényt sóoldattal (kb. 500 cm<sup>3</sup>) feltöltjük. Az elválasztás után a minta a felső rész két szelepe (elzáró szelep, minta visszatartó szelep) között gyűjthető, amelynek végtérfogata kb. 10 cm<sup>3</sup>. A sóoldat az oldalsó szelepen leereszthető (újrahasznosítás céljából), majd a felső rész leválasztható. A felső részt fejjel lefelé fordítva a minta egyszerűen kimosható. A szeparált minta kis térfogata segíti a további lépések egyszerű és hatékony kivitelezését.



**20. ábra:** A Small Volume Glass Separator (SVGS – kis térfogatú üveg elválasztó) felépítése.

### 3.3.2. A mintaelőkészítés hatékonyságának vizsgálata laboratóriumi modellrendszerben

Az SVGS eszközt és a hozzá megalkotott mintaelőkészítési módszerleírást laboratóriumi körülmények között teszteltem. Az új eszköz hatásfokát a szakirodalomban széles körben alkalmazott módszerrel hasonlítottam össze fluoreszcens mikroyöngyök segítségével, majd környezetileg releváns méretű, alakú és anyag típusú mikroműanyagokkal is vizsgáltam a részecskék visszanyerését.

### 3.3.2.1. Referencia mikroműanyagok

A mintaelőkészítési módszerek összehasonlításához kereskedelmi forgalomban kapható (Cospheric Llc.) mikrogyöngyöket használtam. Az alkalmazott anyagokat az **8. táblázatban** összegzem. Az SVGS visszanyerési hatásfokát környezetileg releváns mikroműanyagokkal is megvizsgáltam a mintavételi teljesítményértékeléshez előállított anyagok közül a PE, PP, PET, PVC fragmenteket és PA szálat használva (ld. **6. táblázat**).

**8. táblázat:** Mintaelőkészítési módszerek összehasonlításához használt fluoreszcensen jelölt mikrogyöngyök tulajdonságai.

Szín	UV fluoreszcens szín (365 nm)	Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	Átmérő (µm)
Fehér	Sárga	0,97	300-355
Sárga	Kékes-zöld	0,98	90-106
Kék	Kék	1,13	300-355
Piros	Piros	1,20	300-355

### 3.3.2.2. Modell oldatok

A visszanyerési hatásfok méréséhez valós környezeti minták nem alkalmazhatók megfelelően, hiszen azok nem mikroműanyag-mentesek, a bennük esetlegesen jelen lévő részecskék befolyásolhatják a mérési eredményeket. A természetesen előforduló mikroműanyagok kiküszöbölése és a vizsgálatok során szükséges állandó minőség érdekében nemzetközi szabványok alapján előállított mesterséges oldatokat használtam.

A szárazföldi felszíni vizek (tavak, folyók) és szennyvizek modellezésére a Gazdasági Együttműködési és Fejlesztési Szervezet (Organisation for Economic Co-operation and Development – OECD) szabványaiban leírt OECD 201 mesterséges édesvíz (HTTP 4) és OECD 303 mesterséges szennyvíz (HTTP 5) oldatokat használtam, amelyek összetételét a **2. melléklet** tartalmazza. A modell szennyvíz használata elősegíti a berendezésről való átfogóbb kép megalkotását annak széleskörű alkalmazhatóságáról.

Az alap receptúrákon túl további adalékokkal készített modelloldatokat is használtam. Az OECD 201 oldat esetében mikrokristályos cellulózt (MKC) adagoltam a természetes vizek lebegőanyag tartalmának modellezésére két koncentrációban. 50 mg/L MKC-t tartalmazó oldattal a **7. táblázatban** bemutatott, magyarországi felszíni vizekben mért legnagyobb lebegőanyag tartalmat kívántam szemléltetni. 200 mg/L MKC tartalmú oldattal a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól szóló 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet szerint a felszíni vizekbe bocsátott legnagyobb megengedhető kibocsátási határértéket jellemzem. Ez utóbbi elvet követve az OECD 303 oldatból is előállítottam

lebegőanyaggal kevert változatot is. Ehhez 200 mg/L szójalisztet (Dénes-Natura Kft.) használtam, amely a lebegőanyag-tartalom növelésén túl a modelloldat fehérjetartalmának növeléséhez is hozzájárult, így még realisztikusabb modell szennyvizet eredményezett.

### 3.3.2.3. Mintaelőkészítési módszerek összehasonlítása

Az SVGS módszer teljesítményértékeléséhez nem pusztán az eszköz és a hozzá tartozó módszerleírás visszanyerési határfokát értékeltem, hanem a szakirodalomban elterjedt vízminta előkészítési módszerrel is összehasonlítottam azt. Az összehasonlítás célját szolgáló módszer kiválasztása az adott módszer hivatkozási gyakoriságának vizsgálata alapján történt. A vízminta előkészítésre gyakran alkalmazott módszerek listáját a **9. táblázatban** gyűjtöttem össze. Igaz, hogy a leggyakrabban alkalmazott módszert tengervíz minták előkészítésére dolgozták ki (MASURA ET AL., 2015), de annak széles körben történő hivatkozása és részletes módszerleírása jó összehasonlítási alapot szolgáltat az SVGS módszer minősítéséhez, így választásom erre esett.

#### **9. táblázat:** Különböző víz mintaelőkészítési módszerek és hivatkozási gyakoriságuk.

Mintaelőkészítési módszer	Előfordulás	Hivatkozások
MASURA ET AL., (2015)	4	JIANG ET AL., (2019); ROSE & WEBBER, (2019); KATAOKA ET AL., (2019); YANG ET AL., (2019)
SU ET AL., (2016)	2	LUO ET AL., (2019); ZHU ET AL., (2019)
NUELLE ET AL., (2014)	2	STANTON ET AL., (2019); YAN ET AL., (2019)
DEHAUT ET AL., (2016)	2	LI ET AL., (2019); COVERNTON ET AL., (2019)
LIEBEZEIT & DUBAISH, (2012)	1	DI & WANG, (2018)
ZHAO ET AL., (2015)	1	DING ET AL., (2019)
MINTENIG ET AL., (2019)	1	KOELMANS ET AL., 2019
CLAESSENS ET AL., (2013)	1	PAGTER ET AL., (2018)

A két módszer összehasonlításához mind az öt típusú modelloldatot használva történt öt-öt ismétlésben. A kiindulási mintát minden esetben 1 L, 10-10 db fluoreszcens mikrogönggyel (ld. **8. táblázat**) adalékolt modelloldat képezte. A kiindulási minta térfogatának meghatározása a 3.2. fejezetben bemutatott szűrőrendszerrel történő mintavételi tapasztalatokra épült.

Az SVGS módszert alkalmazva az adalékolt kiindulási mintákat a következőképpen készítettem elő. 1 L mintát cellulóz-nitrát membránszűrőn (MCE membrán, 47 mm átmérő, 8 µm pórus, Labsystem Kft., Magyarország) átengedve koncentráltam vákuumszivattyú segítségével (VP 100 C, Vacuubrand GmbH., Németország), majd a szűrőt 250 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárba helyeztem 15 cm<sup>3</sup> ZnCl<sub>2</sub> (Purissimum, Thomasker Finomvegyszer Kft., Magyarország) oldattal (1,7 g/cm<sup>3</sup>). A főzőpoharat ultrahangos kádba (Realsonic Cleaner, KLN Ultraschall GmbH., Németország) helyezve 5 percen át 37 kHz-en szonikáltam a szűrő felületén koncentrált részecskék hatékony



eltávolítása érdekében. A membránszűrőt ioncserélt vízzel öblítettem, majd eltávolítottam a főzőpohárból. Az SVGS alsó részébe üvegbevonatú mágneses keverőbabát helyeztem, majd a főzőpohárban lévő oldatot az SVGS-be öntöttem. A főzőpoharat ioncserélt vízzel háromszor öblítettem. A használt vízmennyiség nagyon kevés, így nem változtatja meg jelentősen a cink-klorid oldat sűrűségét. Az eszköz felső részét is felszereltem, majd az oldalsó szelepen keresztül az illesztésig  $\text{ZnCl}_2$  oldattal feltöltöttem és mágneses keverőn (ARE Hot Plate, Velp Scientific Inc., Olaszország) 1000 RPM-en 10 percen át kevertem. Ezt követően további  $\text{ZnCl}_2$  oldat hozzáadásával a folyadékszintet az elválasztó felső részén található szelepek közé emeltem és a keverést további 20 percig folytattam. A keverés után a mintát 60 percen át ülepttettem, a felső szelepeket elzártam, az eszközből az oldatot az oldalsó szelepen keresztül kiengedtem. A koncentrált mintát tartalmazó felső részt eltávolítottam, majd megfordítva tartalmát egy  $250 \text{ cm}^3$ -es főzőpohárba engedtem, az üvegfelületeket gondosan ioncserélt vízzel öblítettem. Az így keletkező kb.  $30 \text{ cm}^3$  mintához a minta térfogat háromszorosának megfelelő mennyiségű, 30%-os  $\text{H}_2\text{O}_2$ -t (Medical, Purissimum, Merck KGaA, Németország) töltöttem elszívó fülke alatt. A mintát üveg bevonatú keverőbabával  $70^\circ\text{C}$ -on 400 RPM-en 60 percen kevertettem (oxidáció), majd hagytam szobahőmérsékletre hűlni. A fluoreszcens mikroműanyagok számlálásához a mintát cellulóz-nitrát membránszűrőn (47 mm átmérő,  $8 \mu\text{m}$  pórus) szűrtem, majd optikai mikroszkóppal (Dino-Lite Edge AM4115TL, 10-140x nagyítás) UV fény alatt (OP UV LED, 365 nm) vizsgáltam.

A szakirodalomban közölt módszer (MASURA ET AL., 2015) kivitelezése esetében kisebb módosításokat végeztem az alábbiak szerint. 1 L OECD modelloldatot  $50 \mu\text{m}$  fém szitán (Retsch GmbH, Németország) szűrtem, mivel az alkalmazott részecskék mérete kisebb az előírt szitasornál (5,6-1-0,3 mm) és a minta jellegéből kifolyólag a frakcionálás nem szükséges. A szitán összegyűlt anyagot ioncserélt vízzel  $250 \text{ cm}^3$ -es főzőpohárba mostam (kb.  $60 \text{ cm}^3$  szükséges), majd a fluoreszcens mikroyöngyökkel adalékoltam. A módszerleírásban itt következő szárazanyag meghatározási lépést (szárítás  $90^\circ\text{C}$ -on 24 órán át, majd mérés után újra szuszpendálás) nem alkalmaztam, mivel ez a kísérlet szempontjából irreleváns. Az oxidációs lépést a meghatározott Fenton-reakció szerint végeztem:  $20 \text{ cm}^3$  0,05 M  $\text{FeSO}_4$  oldatot, majd  $20 \text{ cm}^3$  30% hidrogén-peroxidot adtam a mintához,  $75^\circ\text{C}$ -ra melegítettem (ARE Hot Plate, Velp Scientific Inc., Olaszország) és fél órán át inkubáltam. Ezt követően 30 g NaCl-t (6 g /  $20 \text{ cm}^3$  minta) oldottam fel benne (így az oldat sűrűsége kb.  $1,2 \text{ g/cm}^3$  lett) majd szobahőmérsékletre hűtöttem. Az üleptítéshez a mintát egy üvegtölcsérbe töltöttem, amelynek az aljára szilikon csövet illesztettem Hoffmann-típusú csőszorítóval. A mintát egy éjszakán át ülepttettem, majd a fluoreszcens mikroműanyagok számlálásához cellulóz-nitrát membránszűrőn

(47 mm átmérő, 8  $\mu\text{m}$  pórus) szűrtem, amelyet optikai mikroszkóppal (Dino-Lite Edge AM4115TL, 10-140x nagyítás) UV fény alatt (OP UV LED, 365 nm) vizsgáltam.

A két módszer összehasonlítása után a fluoreszcens mikrogyöngyök használatával analitikai helyességet (torzítatlanságot) vizsgáló tesztek is végeztem az SVGS eszközzel további két különböző koncentráció tartományban. Ezekből az eredményekből arra vonatkozóan nyerhető információ, hogy különböző koncentráció-tartományba eső minta esetén is megfelelő visszanyerési adatokat szolgáltat-e a módszer. A torzítatlanság vizsgálatához 1 L, 50 mg/L MKC-zal készített OECD 201 oldatot használtam, amelyet 5-5, illetve 20-20 fluoreszcens mikrogyönggyel adalékoltam. A tesztek 3-3 ismétlésben végeztem a fentebb leírt előkészítési és azonosítási lépésekkel.

#### 3.3.2.4. SVGS módszer hatékonyságának vizsgálata

A módszereket összehasonlító, illetve a torzítatlanság vizsgálatokat követően az SVGS eszközzel végzett mintaelőkészítés hatékonyságát környezetileg releváns méretű, alakú és anyagtípusú mikroműanyagokkal is értékeltem. Ehhez 1 L, 50 mg/L MKC-zal készített OECD 201 oldatot használtam, amelyet a 10-10 részecskével (PE, PP, PET, PVC fragmenteket és PA szál, ld. **6. táblázat**) adalékoltam. A tesztek három ismétlésben végeztem a 3.3.2.3. fejezetben leírt mintaelőkészítési módszerrel. Az elválasztást és oxidációt követően a mintákat 25 mm átmérőjű, 0,2  $\mu\text{m}$  pórusú alumínium-oxid szűrőre (Whatman Anodisc, Merck KGaA, Darmstadt, Németország) szűrtem, majd a 3.2.2.3. fejezetben leírt FT-NIR mikrospektroszkópiás módszerrel vizsgáltam.

Minden munkafolyamat során betartottam a 3.1.3. fejezetben bemutatott óvintézkedéseket a minták elszennyeződésének megelőzése érdekében (pamut ruházat, minta fedése, használt eszközök öblítése, lamináris box). A mintaelőkészítések során az ioncserélt vizet felhasználás előtt 5  $\mu\text{m}$  pórusú fém szűrőn szűrtem, az esetleges mikroműanyag szennyezés eltávolítása érdekében.

Az általános óvintézkedéseken túl kontroll méréseket végeztem a laboratórium levegőjéből esetlegesen kiülepedő, illetve a szűrt deionizált vízből származó mikroműanyagokra vonatkozóan, amelyek a mintaelőkészítési folyamat során a minták eredményeit befolyásolhatnák. A beltéri levegőből az ülepedő por mintavételt a munkafelületekre kihelyezett, szűrt (5  $\mu\text{m}$ ) deionizált vízzel töltött Petri-csészékkel (90 mm átmérő) végeztem 48 órán keresztül (4 párhuzamos). A deionizált vízből származó háttér megállapítása érdekében 10 liter mintát három ismétlésben 0,8  $\mu\text{m}$  cellulóz nitrát szűrőre szűrtem, majd a szűrőn felfogott anyagot 250  $\text{cm}^3$ -es főzőpohárban szűrt (5  $\mu\text{m}$ ) deionizált vízben ultrahangos kádban agitáltam és öblítettem. Mindkét esetben a mintákat végül 25 mm átmérőjű, 0,2  $\mu\text{m}$  pórusú Anodisc szűrőre szűrtem és a szűrőket FT-NIR mikrospektroszkópiával vizsgáltam.

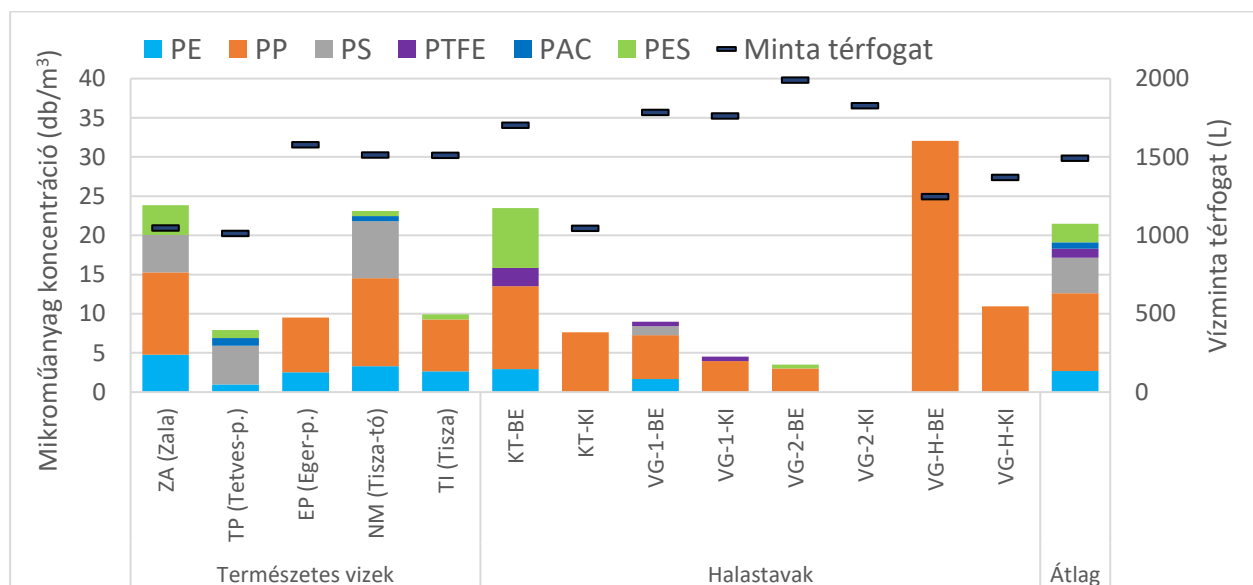
## 4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 4.1. Környezeti minták mikroműanyag tartalma

A mikroműanyagok magyarországi előfordulásának első vizsgálatához 13 mintavételi ponton gyűjtöttem víz- és üledék mintákat. A mintavételek tapasztalatait és a vizsgálati eredményeket a következőkben részletesen ismertetem.

#### 4.1.1. Vízminták

A 13 vízminta (átlagos térfogat  $1492 \pm 326$  liter) közül 12 tartalmazott 2 mm és 100  $\mu\text{m}$  közötti méretű mikroműanyagokat  $3,52\text{-}32,05$   $\text{db}/\text{m}^3$  tartományban. Az egyes mintavételi helyszínek eredményeit a **21. ábrán** szemléltetem, kiemelve, hogy mérésემig világviszonylatban sem jelentek meg publikációk mikroműanyagok halastavi indikációjáról. A **21. ábráról** látható, hogy a begyűjtött összes felszíni vízminta közül mindössze egy völgyzárógátas halastó elfolyó vizében (VG-2-KI) nem volt kimutatható 100  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb polimer részecskék jelenléte, ugyanakkor az összes halastó befolyó vize – amelyek természetes vízfolyásokból töltődnek – terhelt volt. A természetes vizek esetében a legnagyobb koncentráció a Zala folyóban (ZA;  $23,85$   $\text{db}/\text{m}^3$ ) és a Tisza-tóban (NM: Nagy-morotva;  $23,12$   $\text{db}/\text{m}^3$ ) jelent meg, míg a többi helyszínen ennél kisebb mértékű volt a terhelés ( $7,91\text{-}9,92$   $\text{db}/\text{m}^3$ ). A halastavak eredményeire nézve elmondható, hogy a legnagyobb értékeket a körtöltéses tó befolyó vizében (KT-BE;  $23,49$   $\text{db}/\text{m}^3$ ) és az intenzív horgásztó befolyójában (VG-H-BE;  $32,05$   $\text{db}/\text{m}^3$ ) mértem, míg a többi mintavételi ponton  $3,52\text{-}10,95$  részecske jelent meg  $1$   $\text{m}^3$  vízben.



**21. ábra:** Felszíni víz minták mikroműanyag tartalma. (BE: befolyó víz, KI: elfolyó víz, VG: völgyzáró gátas tó, KT: körtöltéses tó, PE: polietilén, PP: polipropilén, PS: polisztirol, PTFE: politetrafluoretilén, PAC: poliakrilát, PES: poliészter)

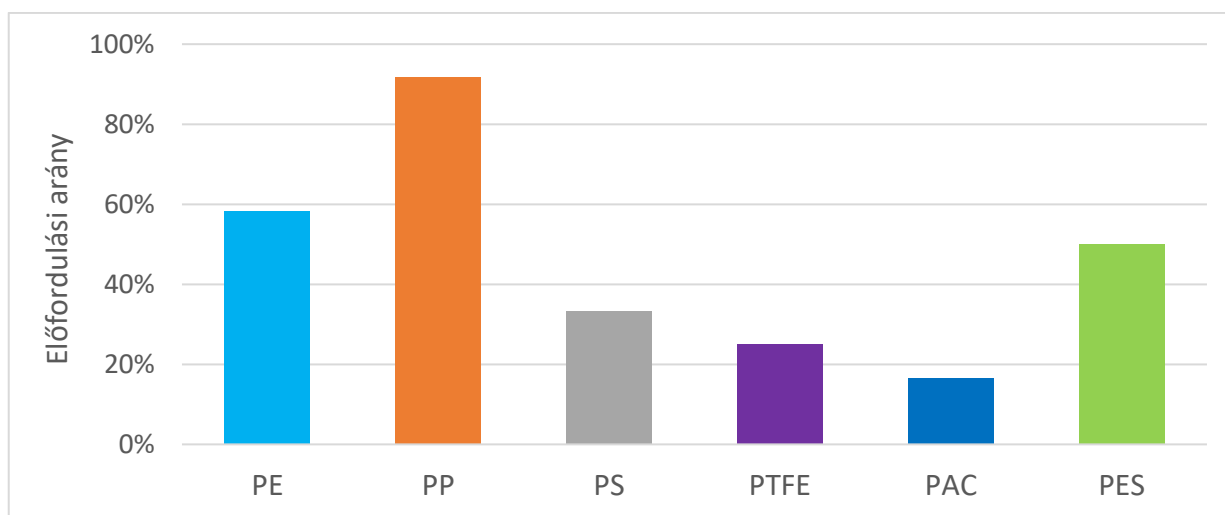
A vízminták eredményeiből változó mértékű terhelésre lehet következtetni, azonban a **halastavi befolyókban mért koncentrációk minden esetben nagyobbak, mint az elfolyó vizekben mértek.** A vízfolyások és tavak eredményei – bár hasonló tartományba esnek – mégsem hasonlíthatók össze egyértelműen a korábbi európai mérési adatokkal az eltérő mintavételi és vizsgálati módszerek miatt. A Rajnán jellemzően 1-10 részecske/m<sup>3</sup> (MANI ET AL., 2015), míg Olaszországi tavak és svájci folyók esetében 0,2-4,1 db/m<sup>3</sup>, illetve 0,1-6,5 db/m<sup>3</sup> mikroműanyag volt kimutatható (FAURE ET AL., 2015; FISCHER ET AL., 2016), de minden esetben 300 mikron pórusú planktonhálóval mintáztak és nem végeztek teljes körű FTIR azonosítást. Jelen dolgozat eredményei ezekhez képest előrelépést jelentenek abból a szempontból, hogy

- a részecskéket kisebb alsó mérethatárral (100 µm) vizsgáltam,
- a morfológia alapján mikroműanyagoknak feltételezett összes részecske FTIR azonosítását elvégeztem, ezzel csökkentve a pozitív hibák előfordulását,
- az indikatív halastavi mikroműanyag mérési eredmények világviszonylatban teljesen hiányoztak a szakirodalmi adatokból.

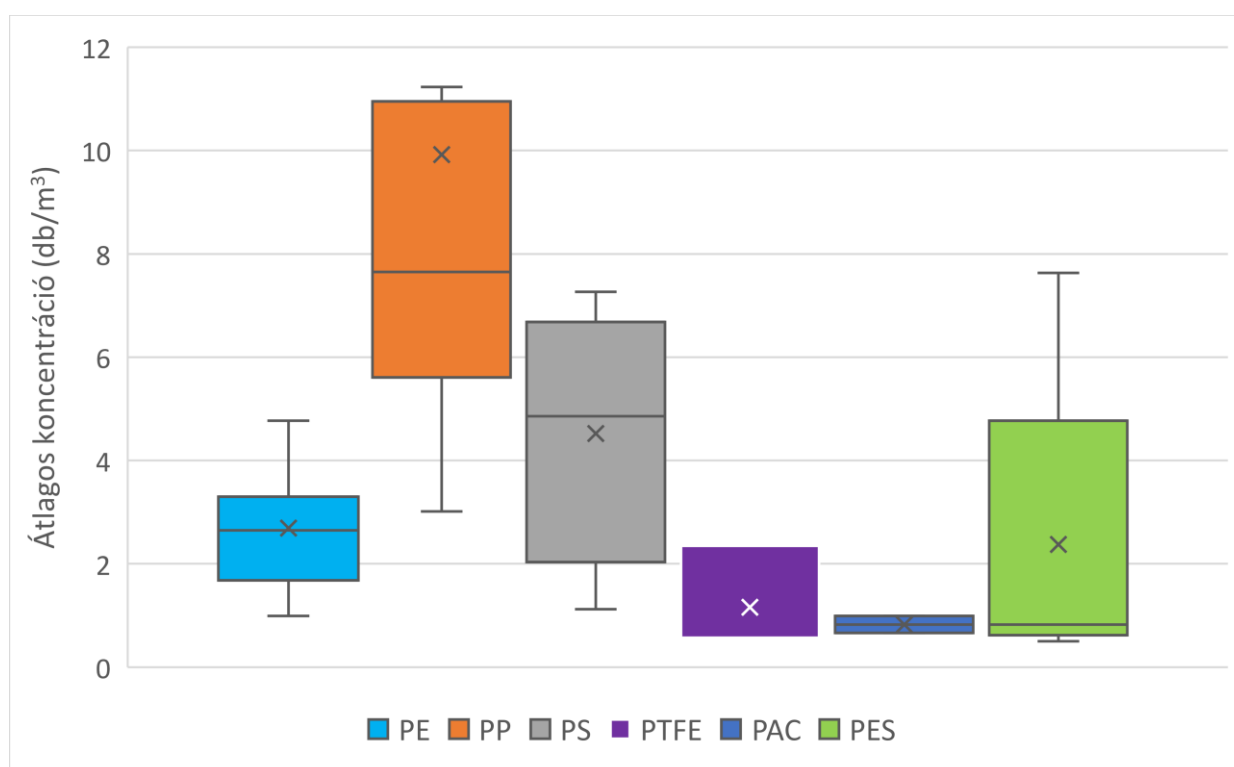
A mintákban hat különböző polimer típust azonosítottam: polietilén (PE), polipropilén (PP), polisztirol (PS), politetrafluoretilén (PTFE), poliakrilát (PAC) és poliészter (PES) volt kimutatható. Annak ellenére, hogy egyes anyagok (pl. PES ~1,38 g/cm<sup>3</sup>; PTFE ~2,2 g/cm<sup>3</sup>) jellemző sűrűsége nagyobb, mint az elválasztásnál alkalmazott sóoldaté (NaCl, ~1,2 g/cm<sup>3</sup>), a minta részeként azonosítottam ezeket, hiszen a mintavevő eszközben nem voltak ilyen anyagú alkatrészek és kellő óvintézkedéseket tettem a minták feldolgozása során esetlegesen fellépő légköri eredetű szennyeződés elkerülésére. A mintavevő eszközökből származó szennyezés egyedül a polipropilén esetében merülhet fel, hiszen a szűrőház zárókupakja ilyen anyagú volt, de ezek jellemző kék színe miatt a nem minta eredetű részecskék kizárhatók voltak az azonosításból.

Az egyes műanyag típusok előfordulási gyakoriságát vizsgálva megállapítható, hogy **a PP a leggyakrabban azonosított anyag**, szinte minden mintában kimutatható. Ezt követi a PE, PES és PS, míg PAC mindössze két mintában jelent meg kis koncentrációban. A különböző típusú műanyag részecskék előfordulási gyakoriságát a pozitív mintákban a **22. ábrán** szemléltetem, míg a **23. ábrán** a különböző típusú polimerek átlagos koncentrációját mutatom be. A két ábráról leolvasható, hogy a hazai indikatív jellegű vizsgálatok során a PP bizonyult a leggyakrabban és a legnagyobb átlagos koncentrációban előforduló műanyagoknak, a minták 92%-ában előfordul átlagosan 9,92 db/m<sup>3</sup> koncentrációban. A második leggyakoribb anyag típus a PE, amely a minták 58%-ában fordul elő átlagosan 2,69 db/m<sup>3</sup> koncentrációban. Ez a két anyag az európai felszíni vizekben a leggyakrabban és legnagyobb mennyiségben azonosított mikroműanyag (FAURE ET AL., 2015; MANI ET AL., 2015; SCHERER ET AL., 2020), ami nem meglepő, hiszen együttesen a gyártott műanyagok közel 50%-t teszik ki (HTTP 3). A többi anyag előfordulási arányát vizsgálva

elmondható, hogy a minták kevesebb, mint felében jelennek meg. Ezen anyagok átlagos koncentrációja a PAC, PES és PTFE esetében viszonylag kicsi ( $0,82-2,38 \text{ db/m}^3$ ), de a PS ennél nagyobb,  $4,52 \text{ db/m}^3$  koncentrációban van jelen.



**22. ábra:** Különböző anyagú mikroműanyagok előfordulási gyakorisága a pozitív vízmintákban. (PE: polietilén, PP: polipropilén, PS: polisztirol, PTFE: politetrafluoretilén, PAC: poliakrilát, PES: poliészter)



**23. ábra:** Különböző típusú polimerek átlagos koncentrációja az összes pozitív vízminta eredményei alapján. (Minimum és maximum értékek vonallal jelezve, interkvartilis rész oszloppal jelezve, azon belül az átlag x-szel, míg a medián vonallal jelölve. PE: polietilén, PP: polipropilén, PS: polisztirol, PTFE: politetrafluoretilén, PAC: poliakrilát, PES: poliészter)

A halastavak esetében a befolyó és elfolyó víz értékeinek összehasonlítása a mikroműanyagok akvakultúrák rendszerekben történő viselkedésének indikációja lehet. Az eredményeket nézve a **21. ábráról** megállapítható, hogy az elfolyókban mért koncentrációk minden esetben kisebbek a befolyókban mért eredményeknél. A polimer típusokat ebben a relációban vizsgálva elmondható, hogy a befolyókban kimutatott anyagfajták sokkal változatosabbak, hiszen az elfolyókban minden esetben csupán PP és egy esetben PTFE volt kimutatható. E két műanyag típusra nézve is igaz, hogy koncentrációjuk az elfolyóban kisebb. Az összegkoncentráció és az egyes anyagfajták koncentrációjának csökkenése az elfolyó vízben a mikroműanyagok tavi felhalmozódásra utalhat, de ennek vizsgálata nem volt kutatómunkám célja.

A halastavak mintázása során az egyes helyszíneken jelentkező mikroműanyag koncentráción túl információt és tapasztalatot szereztem az alkalmazott mintavevő rendszer előnyeiről és fejlesztési lehetőségeiről egyaránt. A halastavak vizsgálata során alkalmazott eszköz még több ponton műanyag alkatrészeket tartalmazott (pl. PVC cső, PP szűrőház), amelyek esetleges szennyezést okozhatnak. Ezeket és egyéb, az alkalmazhatóságot megkönnyítő fejlesztéseket a 3.2.1.1. fejezetben leírtak szerint elvégeztem.

## ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNY:

**I. tézis:** Magyarországi felszíni vizekben, köztük halastavak vizében frakcionált szűrési mintavételt alkalmazva először mutattam ki mikroműanyagok jelenlétét 0,1-2 mm közötti mérettartományban, megállapítva, hogy átlagos koncentrációjuk 21,5 db/ m<sup>3</sup> (3,52-32,05 db/m<sup>3</sup> tartományban). Nátrium-klorid oldatos elválasztást követően részletesen meghatároztam a szemcsék anyagfajta típusát és megállapítottam, hogy a legnagyobb mennyiségben, illetve a leggyakrabban előforduló anyagok a polipropilén és a polietilén.

Az eredményeket nemzetközi publikációban adtam közre.

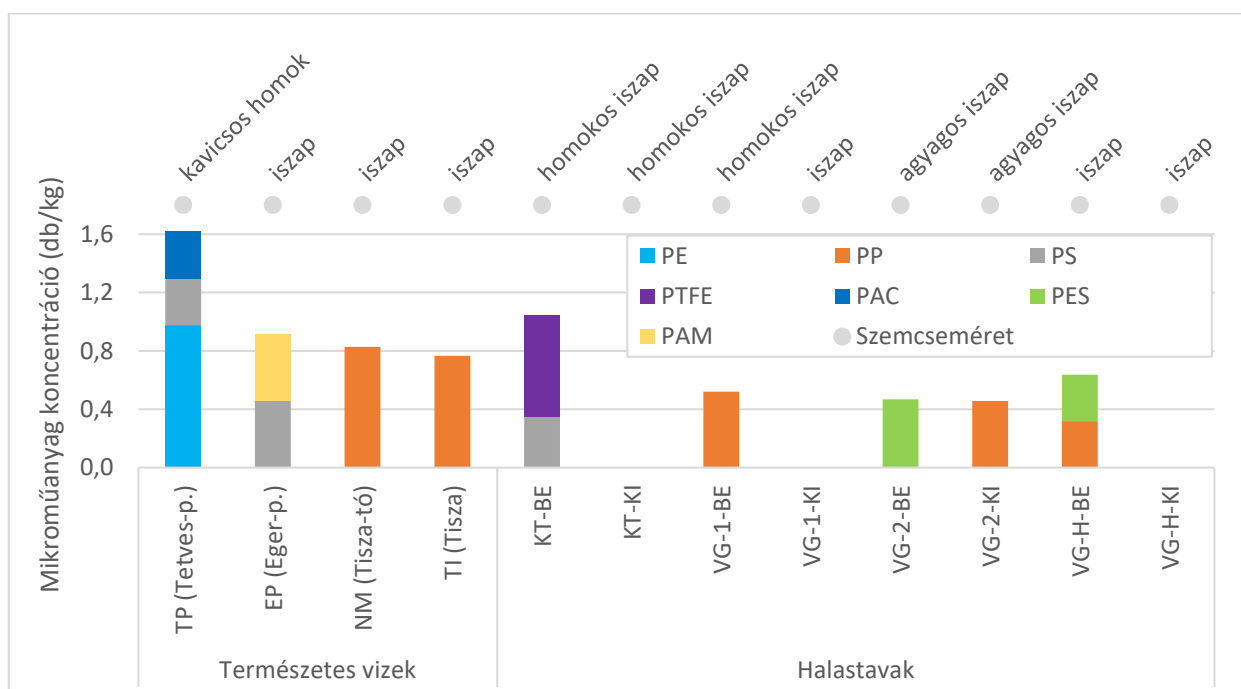
**BORDÓS, G., URBÁNYI, B., MICSINAI, A., KRISZT, B., PALOTAI, Z., SZABÓ, I., HANTOSI, Z., SZOBOSZLAY, S.** (2019): Identification of microplastics in fish ponds and natural freshwater environments of the Carpathian basin, Europe. *Chemosphere*, 216, 110–116. p. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.10.110> IF: 5,778; D1; Q1

### 4.1.2. Üledékminták

Üledék mintát 12 helyszínről gyűjtöttem, mivel a Zala torkolata köves aljzata miatt nem volt mintázható. Helyszínenként átlagosan 2703 ± 493 g minta került feldolgozásra. A minták 75%-a tartalmazott mikroműanyagot. Az egyes helyszíneken mért mikroműanyag koncentrációkat és az üledékminták jellemző szemcseméret eloszlás szerinti kategorizálását a **24. ábrán** mutatom be.

Összesen kilenc helyszínen volt mikroműanyagok jelenléte kimutatható átlagosan  $0,81 \pm 0,37$  részecske/kg értékben (0,46-1,62 részecske/kg tartományban). Ezek **az adatok jelentősen kisebb mértékű terhelést mutatnak**, mint a korábbi európai (KLEIN ET AL., 2015; FISCHER ET AL., 2016; LESLIE ET AL., 2017; SCHERER ET AL., 2020) és nemzetközi vizsgálatok eredményei (SU ET AL., 2016; WANG ET AL., 2017).

A vízmintákhoz hasonlóan minden befolyó ponton vett üledékminta szennyezett volt, negatív eredmény csupán elfolyó ponton volt tapasztalható. A négy elfolyóból vett üledékminta közül összesen egy lett pozitív (VG-2-KI), ahol a mikroműanyagok koncentrációja (0,46 db/kg) közel megegyezik a befolyónál mért (0,47 db/kg) értékkel, azonban az anyagösszetétel eltérő. A körtöltéses tó befolyó mintájától eltekintve (KT-BE; 1,05 db/kg) elmondható, hogy a természetes vizek üledékében nagyobb a mikroműanyagok koncentrációja, mint a halastavi üledékekben. A Tisza-tóhoz kapcsolódó minták (EP, NM, TI) egymáshoz hasonló mértékben tartalmaznak mikroműanyagot (0,77-0,92 db/kg). A Tiszában és a Nagy-Morotvában (Tisza-tóban) kimutatható anyagtípus megegyezik, azonban a Tisza-tó nyugati befolyójában eltérő. A Balaton egyik befolyójában vett mintában (TP: Tetves-patak) mutatható ki a legnagyobb a terhelés (1,62 db/kg).

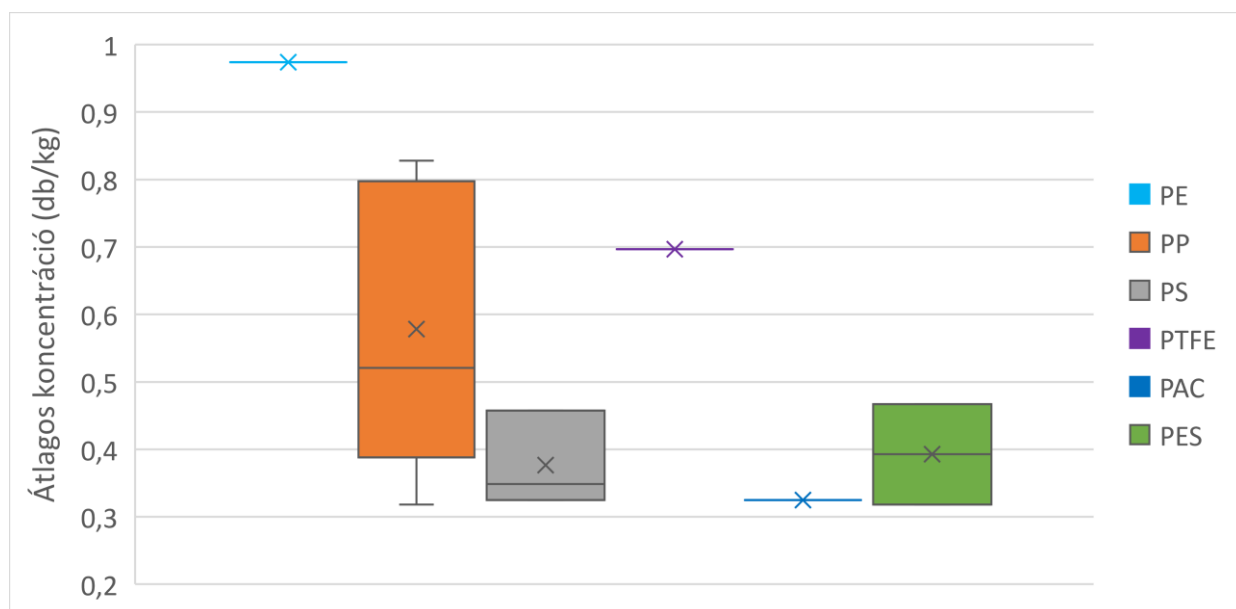


**24. ábra:** Mikroműanyag koncentráció (részecske/kg) egyes üledék mintavételi helyszíneken és az üledékminták jellemző szemcseméret eloszlás szerinti kategorizálása. (kavicsos homok > homokos iszap > iszap > agyagos iszap). (PE: polietilén, PP: polipropilén, PS: polisztirol, PTFE: politetrafluoretilén, PAC: poliakrilát, PES: poliészter, PAM: poliamid)

Az üledékmintákban a detektált mikroműanyag-típusok előfordulási gyakoriságában is hasonlítanak a vízmintákhoz, hiszen itt is a PP a legjellemzőbben azonosított anyag. A PE azonban

hátrébb kerül ebben a sorrendben, mert a PS és PES anyagú részecskék is gyakrabban jelennek meg. Korábbi európai mederüledék vizsgálatok eredményeivel összehasonlítva elmondható, hogy azokban a PP mellett a PE gyakori előfordulásáról is beszámolnak (VIANELLO ET AL., 2013; SCHERER ET AL., 2020). A vízmintákban poliamid (PAM) nem volt kimutatható, míg ez az anyag az egyik üledékmintában (EP: Eger-patak) megjelent.

Az egyes polimertípusok átlagos koncentrációját a magyarországi mintákban a **25. ábra** mutatja. Míg a vízmintákban mért koncentrációk nagyságrendileg azonosak a szakirodalmi adatokkal, az üledékminták jóval alulmúlják azokat. A nemzetközi eredményekhez viszonyított kis koncentrációk egyik oka lehet az elválasztás során használt sóoldat sűrűsége (NaCl;  $\sim 1,2 \text{ g/cm}^3$ ). Ebből kiindulva a mintaelőkészítés fejlesztésénél a későbbiekben célszerűvé vált nagyobb sűrűségű oldat használata, amely vélhetőleg javíthatja minden anyag típusú mikroműanyag visszanyerését, nem csak a nagyobb sűrűségűekét.



**25. ábra:** Különböző típusú polimerek átlagos koncentrációja az összes pozitív üledékminta (9 minta) eredményei alapján. (Minimum és maximum értékek vonallal jelezve, interkvartilis rész oszloppal jelezve, azon belül az átlag x-szel, míg a medián vonallal jelölve.)

## ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNY:

**II. tézis:** Mederüledékek indikatív vizsgálata során nátrium-klorid oldatos elválasztást követően meghatároztam a mikroműanyagok darabszámát és pontos anyag típusát. Megállapítottam, hogy a hazai akvakultúrás rendszerek és természetes felszíni vizek (tavak, folyók) üledékében egyéb nemzetközi eredményekhez képest jelentősen kisebb mikroműanyag koncentráció mutatható ki, átlagosan 0,81 részecske/kg értékben (0,46-1,62 részecske/kg tartományban), a melyek között leggyakrabban a polipropilén anyagúak fordulnak elő.



Az eredményeket nemzetközi publikációban adtam közre.

**BORDÓS, G., URBÁNYI, B., MICSINAI, A., KRISZT, B., PALOTAI, Z., SZABÓ, I., HANTOSI, Z., SZOBOSZLAY, S. (2019):** Identification of microplastics in fish ponds and natural freshwater environments of the Carpathian basin, Europe. *Chemosphere*, 216, 110–116. p. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.10.110> IF: 5,778; D1; Q1

#### 4.2. Vízmintavételi módszerfejlesztés és hatékonyságvizsgálat

Az első mintavételi sorozat alatt szerzett tapasztalatok alapján fontossá vált a mintavevő rendszer fejlesztése és hatásfokának vizsgálata. Ennek érdekében a szűrési hatékonyságot kisebb pórusméretű szűrőszekádokkal terepi körülmények között teszteltem. Ezeknél a vizsgálatoknál az elsődleges cél az volt, hogy minél kisebb pórus átmérő mellett, minél nagyobb mintatérfogatot (optimálisan 2 m<sup>3</sup>) lehessen tartani. A teljes mintavevő rendszer hatékonyságát végül mikroműanyaggal mesterségesen dúsított modellrendszerben is vizsgáltam.

##### 4.2.1. Szűrőbetétek alkalmazhatóságának vizsgálata terepi körülmények között

A szűrési hatékonyság vizsgálatára kijelölt víztestek alapvető paraméterei jól jellemzik a közöttük mutatkozó különbségeket. Tavak esetében a Nyékládházi kavicsbányató nagyon átlátszó (225-cm-es Secchi-mélység) és alig van benne lebegőanyag. Ezzel szemben a Vácszentlászlói-víztározó tóban mindössze 15 cm-es Secchi-mélység és nagyobb lebegőanyag-tartalom, fajlagos elektromos vezetőképesség, illetve zavarossági értékek mutatkoznak. A vízfolyások esetében számottevő eltérés a Secchi-mélységben és a fajlagos elektromos vezetőképességben látható. Mindkét értékből arra lehet következtetni, hogy a Duna vize jelenti az egyszerűbb szűrési feladatot. A három mérés átlagából számolt eredményeket a **10. táblázatban** mutatom be.

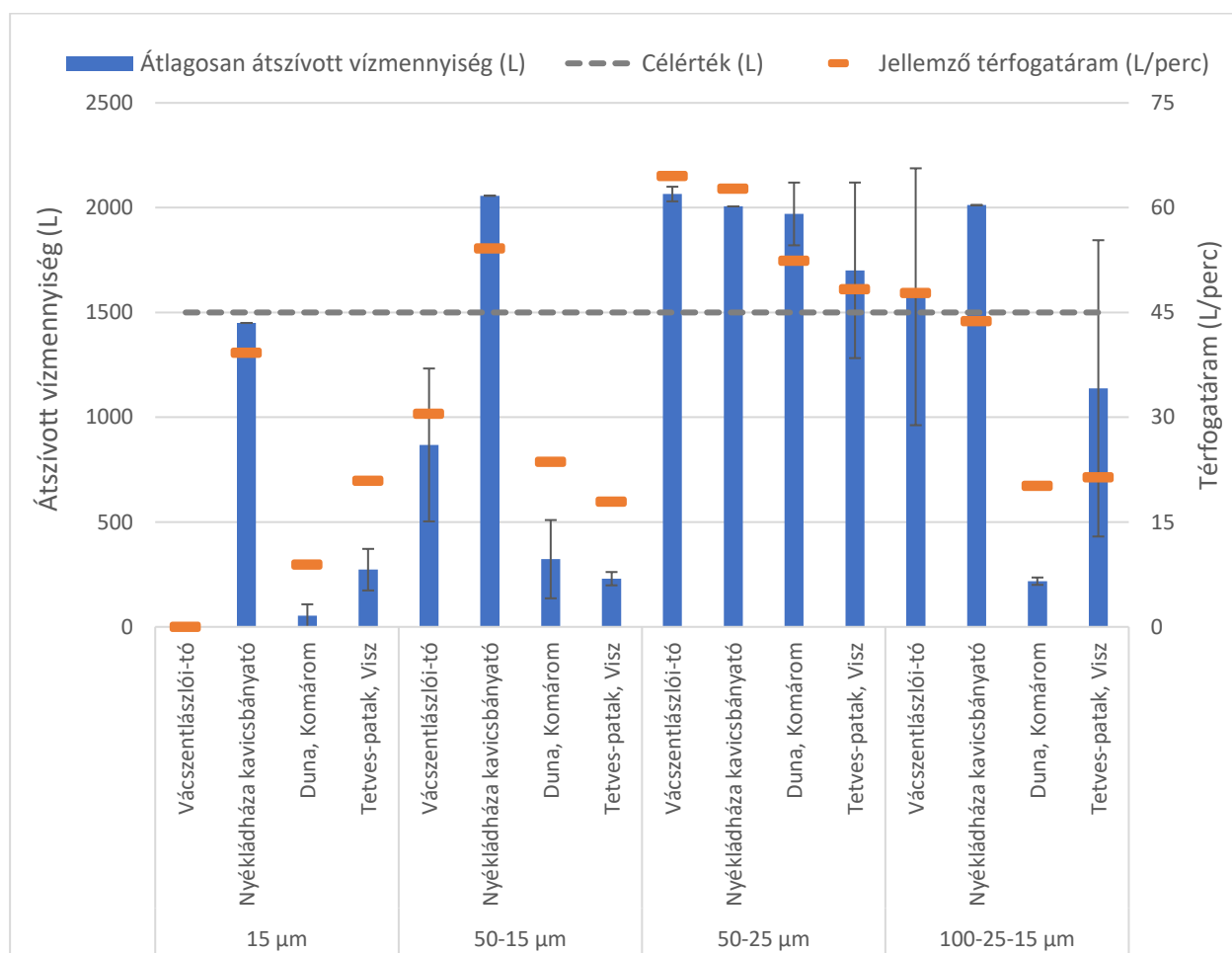
**10. táblázat:** Különböző pórusú szűrők terepi szűrési kapacitásának vizsgálatához kijelölt helyszínek és alapvető fizikai jellemzőik (három mintavétel átlaga).

Mintavétel helye	Átlagos Secchi mélység (cm)	Átlagos lebegőanyag tartalom (mg/L)	Zavarosság (NTU)	Trofitási index*	pH	Fajlagos elektromos vezetőképesség (μS/cm)
Vácszentlászlói-víztározó tó	15±2	43,2±4,1	164,5±6,3	hipertróf	8,30±0,05	1151±76
Nyékládháza kavicsbányató	225±43	<2	10,0±0,3	mezotróf	8,23±0,05	894±36
Duna, Komárom	95±11	2,0±0,9	8,7±1,0	eutróf	8,14±0,05	431±45
Tetves-patak, Visz	25±4	4,3±2,0	6,2±0,1	hipertróf	8,10±0,08	606±10

\*Secchi-mélység alapján kategorizálva (HTTP 6)

A vizsgálatokat a halastavi mintavételek során gyűjtött tapasztalatok alapján továbbfejlesztett mintavételi eszközzel végeztem. A minták rendszer eredetű szennyeződésé ebben a konstrukcióban teljesen kiküszöbölésre került, ugyanis a rugalmas elemek (tömlők, tömítések) gumiból, míg a szűrők és szűrőházak rozsdamentes acélból készültek. A szűrőházakat egy praktikus állványra rendeztem, amely állítható lábakkal rendelkezik, így minden terepi körülmény között jól alkalmazható, a szűrőházak pedig könnyen összekapcsolhatók.

Az egyes szűrőkapcsolásokkal átszűrt átlagos vízmennyiségeket és számolt térfogatáram értékeket a **26. ábra** szemlélteti. Látható, hogy a két érték szoros korrelációt mutat, tehát a nagyobb vízmennyiségek átszívása arányosan nem igényelt több időt, hiszen ezekben az esetekben a térfogatáram is nagyobb volt. Megállapítható, hogy a 15 mikronos szűrő önmagában egyik helyszínen sem megfelelő, bár a Nyékládházi kavicsbányatavon majdnem teljesíti a célértéket ( $1,5 \text{ m}^3$ ). Ezen a nagyon kis lebegőanyagtartalmú, nagy átlátszóságú víztesten előszűrő ( $50 \mu\text{m}$  vagy  $100\text{-}25 \mu\text{m}$ ) alkalmazásával már lehetséges a 15 mikronos szűrés, több mint  $2 \text{ m}^3$  víz volt mintázható. A  $15 \mu\text{m}$ -es végső szűrési fokozattal ezen kívül még egy helyen, a Vácszentlászlói-víztározó tavon lehetett  $1,5 \text{ m}^3$  több mintát venni ( $100\text{-}25\text{-}15$  szűrőkapcsolás).



**26. ábra:** Egyes mintavételi helyeken alkalmazott különböző pórusú szűrők átlagos átszívott vízmennyisége (három ismétlés átlaga  $\pm$  szórás értékek) és a jellemző térfogatáram.

Az 50-25  $\mu\text{m}$ -es szűrőkapcsolás minden mintavételi helyszínen hatékonynak mutatkozott, jellemzően 1-2  $\text{m}^3$  körüli vízmennyiség is mintázható ily módon a szűrőkkel. A szűrő hatékonyságát szemlélteti a **27. ábra**, amelyen a szűrőház szűrt és szűretlen oldalából kiöntött minta koncentrációját látható. **A felszíni vizek 25  $\mu\text{m}$ -ig történő szűrése a nagy mintatérfogat megtartása mellett jelentős előrelépésnek mondható**, hiszen kisebb pórusú szűrőn (3-10  $\mu\text{m}$ ) nagyobb mennyiségű (200-1100 L) mintát eddig csak tisztább mátrixnak számító ivóvízből (FUNCK ET AL., 2020; KIRSTEIN ET AL., 2020; MINTENIG ET AL., 2019) tudtak átszűrni kutatók. Felszíni vízből 32-50  $\mu\text{m}$  pórusú szűrőn korábban mindössze 12-20 liter víz volt mintázható (ZHAO ET AL., 2014; WANG ET AL., 2017), nagyobb mennyiségű vizet csak 100-250 mikronos szűrőkön tudtak átfolyatni (LUSHER ET AL., 2014; SETÄLÄ ET AL., 2016).



**27. ábra:** Szűrőház szűretlen (szüredék, bal oldalon) és szűrt oldalából (szűrlet, jobb oldalon) kiöntött minta 50-25  $\mu\text{m}$  pórusú szűrők kapcsolása esetén.

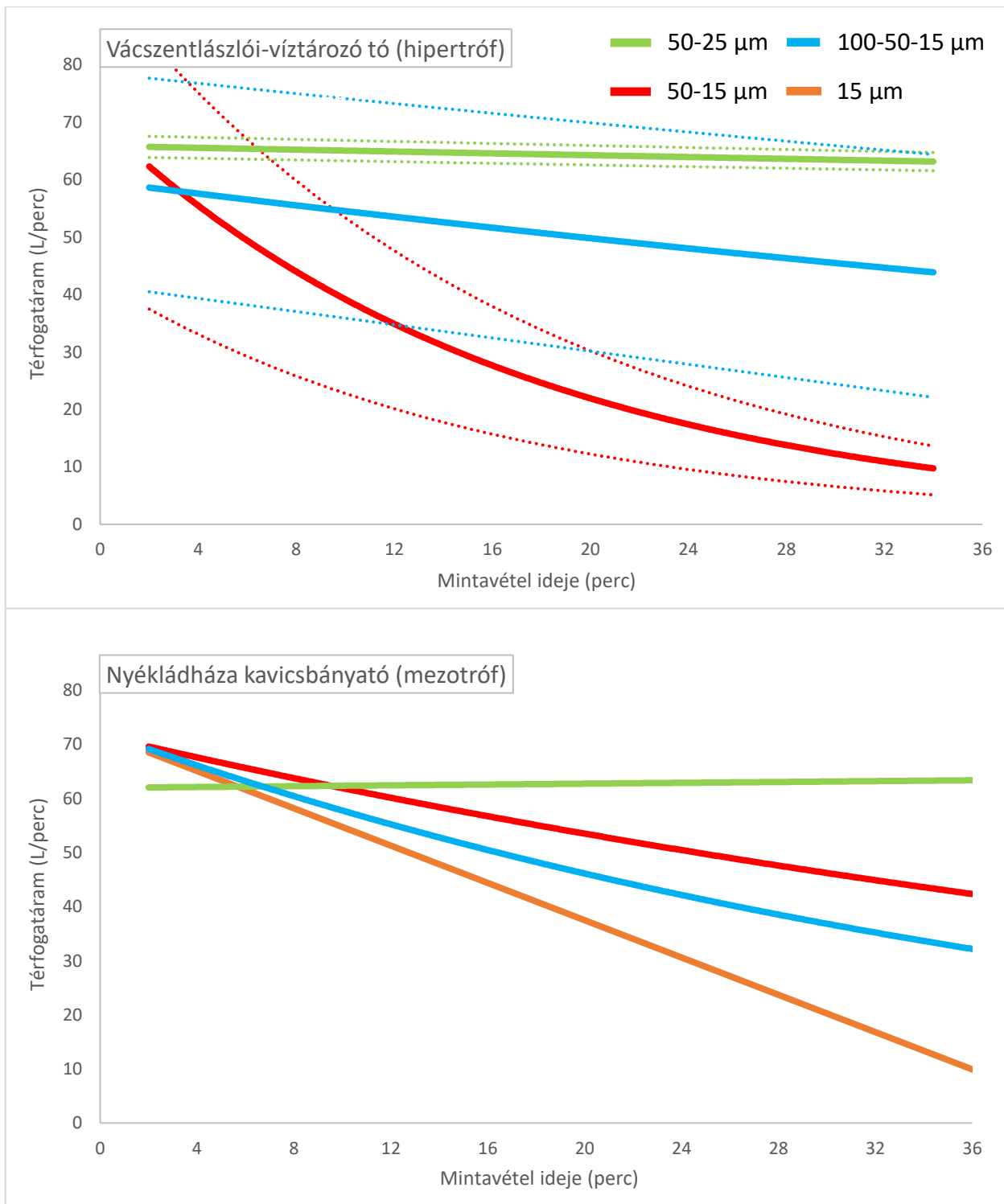
Annak érdekében, hogy a különböző szűrőkapcsolások szűrési kapacitásáról részletesebb információt gyűjthessek, a térfogatáram időbeli változását a mintavételek során mért adatok alapján elemeztem. A három ismétlésben mért adatok átlag értékeire exponenciális trendvonalat illesztve szemléltetem az eredményeket a **28. ábrán** a tavakra, valamint a **29. ábrán** a folyóvizekre vonatkozóan. A mérési hibát a három ismétlésből számolt szórás értékek alapján a folytonos vonallal jelölt térfogatáram görbék mellett szaggatott vonallal jelzett, szintén exponenciális trendvonalal szemléltetem. A Nyékládházi kavicsbányató esetében hibahatárt nem adok meg, hiszen azon a helyszínen az első mintavétel során egyértelművé vált, hogy a tó vizének nagyfokú

tisztasága miatt mindegyik szűrőbeállítás alkalmas az ottani mintázásra, így ott több mérés nem készült. A Vácszentlászlói-víztározó tó esetében a 15 µm-es szűrő értéke nem került feltüntetésre, mert a szűrő gyors tömődése következtében a szűrőházban kialakuló nagy nyomás hatására a vékony anyagú drótszövet átszakadt.

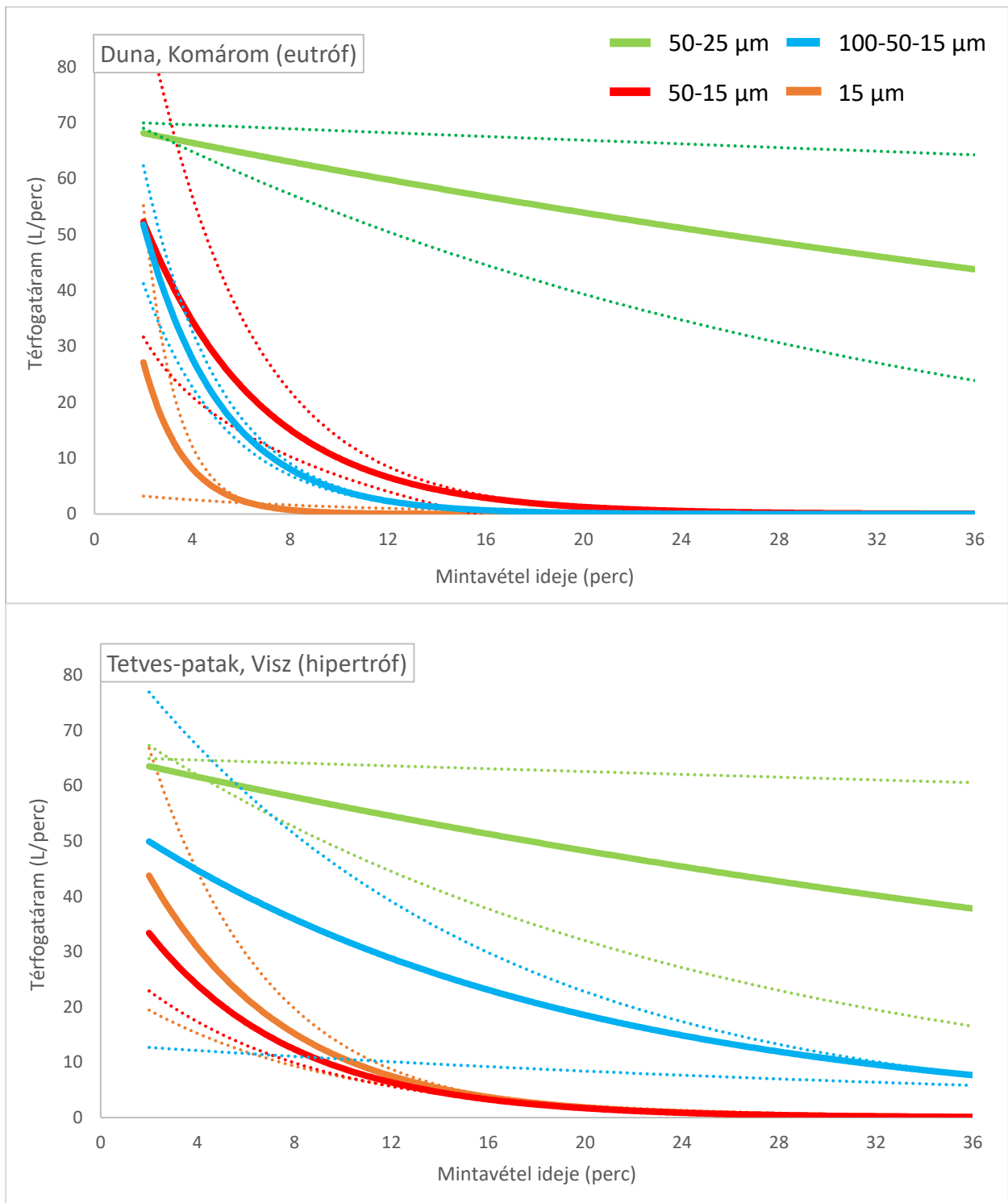
A tavak esetében elmondható, hogy az 50-25 µm-es kapcsolásnál a térfogatáram a mintavétel teljes ideje alatt alig változott. Az 50-15 µm-es kapcsolás esetében a szűrők a Vácszentlászlói-víztározó tavon hamarabb eltömődnek, ugyanakkor ezen a helyszínen a további előszűrő (100 µm) alkalmazása javított a mintavétel kivitelezhetőségén.

A két vízfolyás esetében az 50-20 µm-es kapcsolásnál a mintavételek sikeresek voltak, de a tavakhoz képest nagyobb térfogatáram-csökkenés volt megfigyelhető. Ez a folyóvizekre nézve hasonló mértékűnek mutatkozott. A többi szűrőkapcsolás a Duna esetében gyors eltömődéshez vezetett. A Tetves-pataknál a 15 és 50-15 µm-es kapcsolások egymáshoz hasonló eredményt mutattak, a Dunánál mért értékekhez viszonyítva azonban lassabb volt az eltömődés. A további, 100 µm-es előszűrő alkalmazása ezen a helyszínen is eredményesebb mintavételt jelentett.

A térfogatáram görbék grafikus megjelenítése és azok összehasonlítása tovább erősíti azt a megállapítást, hogy **az 50-20 µm-es szűrőkapcsolással magyarországi felszíni vizeken eredményesen mintázható (szűrhető) akár 2 m<sup>3</sup> víz is.** Az eredmények rávilágítanak arra is, hogy további, nagyobb pórusú előszűrők hozzájárulhatnak az eltömődési pont kitolásához, amennyiben kisebb frakciójú szűrési feladatot kell megvalósítani.

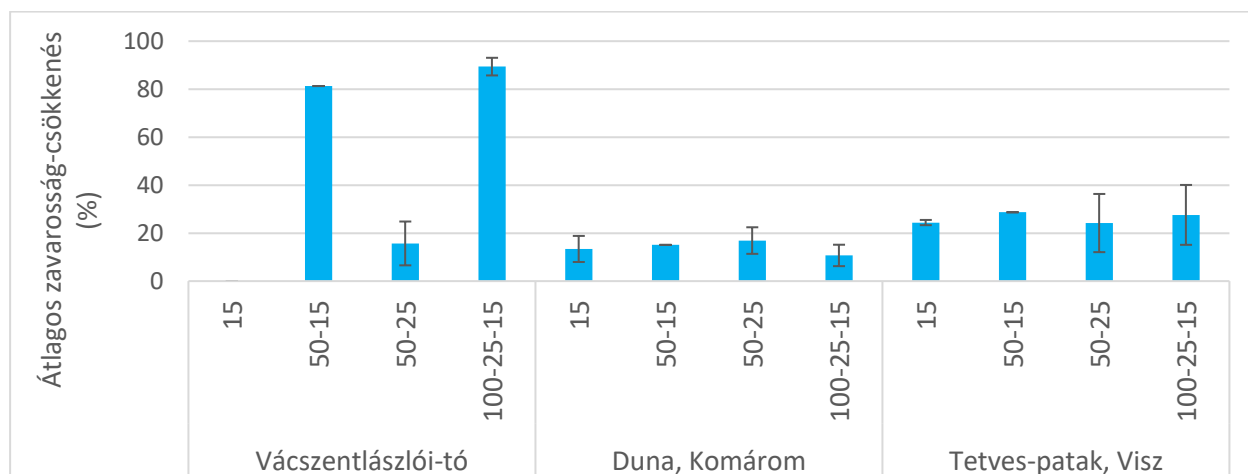


**28. ábra:** Különböző szűrőkapcsolásokkal vett, tavi mintákon mért térfogatáram-változás a mintavételek során kétpercenként mért adatok alapján. Három ismétlés átlagára illesztett exponenciális trendvonalak (folytonos vonal), illetve a hibahatár a három ismétlés szórásértékeire illesztett exponenciális trendvonallal (szaggatott vonal).



**29. ábra:** Különböző szűrőkapcsolásokkal vett, folyóvízi mintákon mért térfogatáram-változás a mintavételek során kétpercenként mért adatok alapján. Három ismétlés átlagára illesztett exponenciális trendvonalak (folytonos vonal), illetve a hibahatár a három ismétlés szórásértékeire illesztett exponenciális trendvonallal (szaggatott vonal).

Az egyes szűrőkaszkádok alkalmazása és a zavarosságra gyakorolt (csökkentő) hatás között nem lehet egyértelmű párhuzamot vonni, ahogy az a **30. ábrán** látható, azonban elmondható, hogy a szűrt minták zavarossága jellemzően 10-20%-kal csökken. A Vácszentlászlói-víztározó tavon a 15 µm-es szűrőnél nem történt értékelhető mérés a szűrőbetét átszakadása miatt, illetve a Nyékládháza kavicsbányatavon nem volt tapasztalható különbség, ezért ez nem került feltüntetésre az ábrán.



**30. ábra:** Szűrt minták zavarosságának (NTU) csökkenése (három ismétlés átlaga ± szórás értékek).

A szűrt és szűretlen minták lebegőanyag tartalmában nem mutatkozott mérhető változás, még azokon a helyszíneken, ill. szűrőbeállítások alkalmazása során sem, ahol a mintavétel közben a szűrők végül eltömődtek. Mivel a szűrők eltömődése több száz liter víz szivattyúzása után következik be, de az egy liter térfogatú, lebegőanyag-tartalom vizsgálatra vett mintákban nem tapasztalható szignifikáns változás, arra lehet következtetni, hogy a kiválasztott felszíni vizekben nagyobb részben a szűrő pórusánál kisebb lebegőanyag-részecskék találhatók. A lebegőanyagban lévő nagyobb frakció, ami a szűrőkön is fennakad, csak kisebb arányban van jelen, így ezek csökkenése egy liter mintában gravimetriásan nem kimutatható. A szűrők eltömődése ennek ellenére mégis bekövetkezhet, hiszen azokon a lebegőanyag-vizsgálatra gyűjtött minta több százszorosa koncentrálódik, így a nagyobb lebegőanyag-részecskék fokozatos felhalmozódása tömődéshez vezet.

Fontos megjegyezni, hogy a mintavételek nagy része október-november hónapokra esett, amikor a biológiai folyamatok már kevésbé aktívak, bár ez a mért Secci-mélység alapján indikált trofitási indexen még nem látszik. A folyóvizek esetében ez nem feltétlen okoz torzítást, hiszen a szűrési hatékonyságot itt jobban befolyásolja a folyó vízállása (áradása), mint az esetlegesen melegebb, naposabb időjárás következtében intenzívebben zajló biológiai folyamatok (pl. algák elszaporodása). A tavak esetében az őszi időjárás kedvezően hathat a szűrési hatékonyságra, azonban a Vácszentlászlói-víztározó tó halastó jellegénél fogva ebben az időszakban is nagy

zavarosság és lebegőanyag értékeket mutatott. Vélhetően ezt az értéket a természetes felszíni vizek sem lépik túl a nyári időszakban, így az évszakhatás vélhetően itt is kis hibát okoz a végső következtetések levonásában.

### **ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNY:**

**III. tézis:** Műanyagmentes, univerzálisan alkalmazható mintavevő eszköz konstrukciót hoztam létre felszíni vizek mikroműanyag tartalmának meghatározásához, úgy, hogy a rugalmas elemek gumiból, míg a szűrők és szűrőházak rozsdamentes acélból készültek. Az eszközt különböző víztípusokon tesztelve megállapítottam, hogy szűrők sorba kapcsolásával nagy mennyiségű minta (akár 2 m<sup>3</sup>) szűrhető akár kis pórusátmérőjű (25 µm) szűrőn szárazföldi felszíni vizekből is, ami a nemzetközi mikroműanyag-kutatásban jelentős előrelépés, hiszen nagy víztérfogatot (1-2 m<sup>3</sup>) eddig csak nagyobb pórusméretű (100-250 µm) szűrőn tudtak szűrni, míg kis pórusú szűrőn (32-50 µm) csak kevés minta (12-20 L) volt áteresztendő.

A fejlesztett eszköz használatiminta-oltalom védeltséget kapott. (Berendezések kapcsolási elrendezése felszíni vizekben lebegő mikroméretű műanyagok mintavételére, SZTNH lajstromszám: 5049)

#### **4.2.2. Mikroműanyagok visszanyerési hatásfoka üzemi méretű modellrendszerben**

Miután terepi vizsgálatok során meggyőződtem a különböző szűrőkaszkádok alkalmazhatósági körülményeiről, a nagy víztérfogatot stabilan szűrni képes 50-25 µm-es kapcsolási beállítás mintavételi hatásfokát teszteltem. Ehhez üzemi méretű modellrendszert hoztam létre, ahol az általam beállított mikroműanyag koncentrációjú vízből mintákat vettem, majd mértem a kimutatható mikroműanyagok koncentrációját és visszanyerési számításokat végeztem. A mintavételi tesztekhez környezetileg releváns kiindulási koncentrációt (100 részecske/m<sup>3</sup>) állítottam be, ezzel segítve, hogy az eszköz gyakorlati alkalmazhatóságáról nyerhessünk információt. Ez a koncentráció a korábbi, felszíni vizekben mért eredmények felső határához közelít. Ez azért fontos, mert így a mérési tartomány várhatóan jól kezelhető és nagyobb biztonságot nyújt az eredmények értékelése során, hiszen 100 részecskéből megbízhatóbb visszanyerési adatokat lehet számolni, mintha kisebb részecskeszámokat alkalmaznánk.

A részecskék koncentrációjának és méretének megfelelő azonosítási módszert választottam (FT-NIR spektroszkópia), hiszen ebben a tartományban gravimetriásan nem lenne kimutatható eredmény, illetve az egyes anyagtipusok, részecske alakok közötti különbség sem lenne detektálható. Mivel a mintavételek során a mintázott víztérfogatot pontosan rögzítettem, a mintában lévő mikroműanyag koncentráció (db/m<sup>3</sup>) és így a visszanyerési arány könnyen számolhatóvá vált. A kísérlet során vizsgált összes paramétert az irodalmi adatok tükrében a **11. táblázatban** gyűjtöttem össze és a következőkben részletesen tárgyalom.



**11. táblázat:** Mintavételi hatások vizsgálatok kiemelt jelentőségű paraméterei a szakirodalomban és a dolgozatomban.

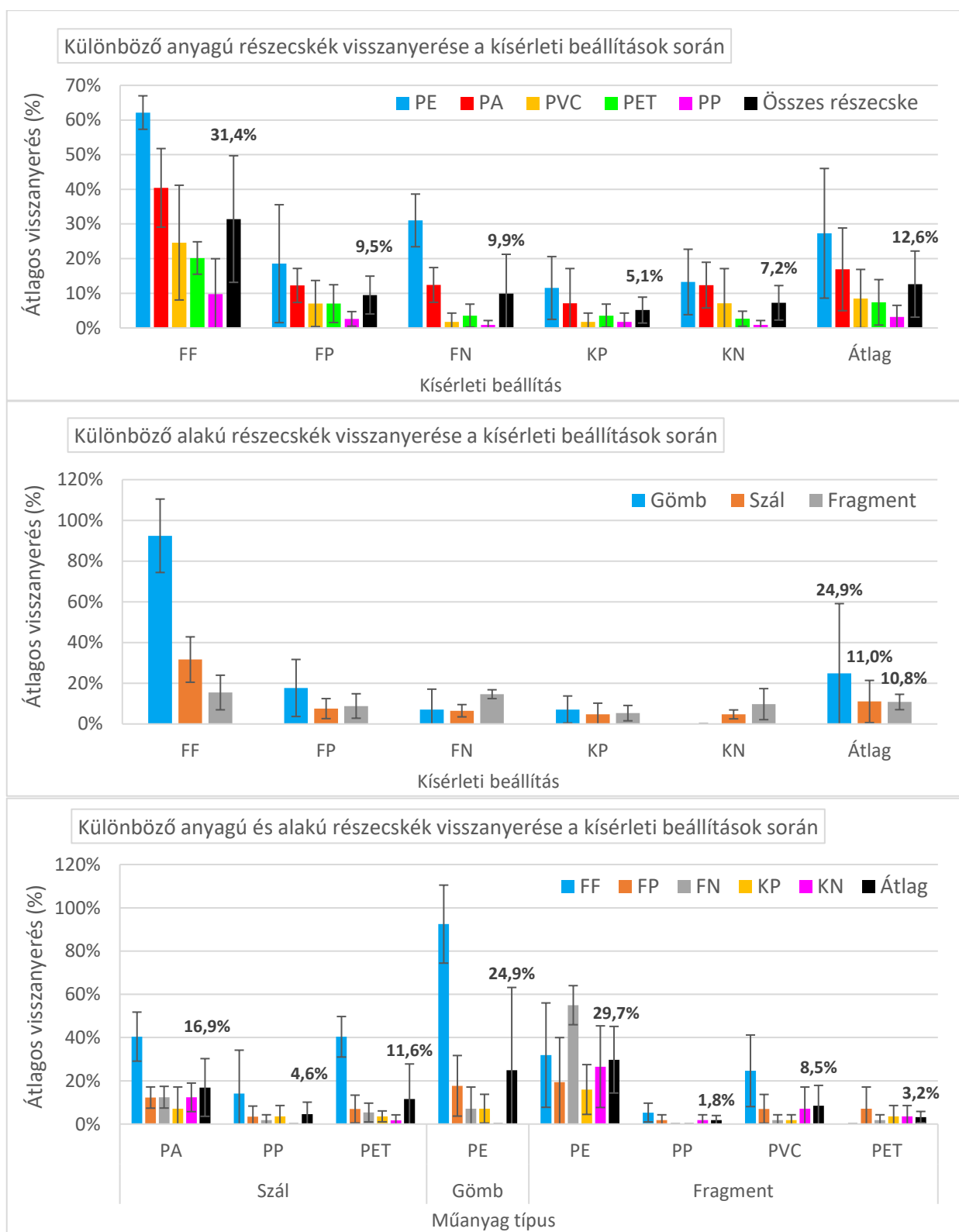
Szempontrendszer		Ziajahromi et al., 2017	Bannick et al., 2018	Hildebrandt et al., 2019	Funck et al., 2020	Jelen kutatás
<b>Mintavételi technika</b>		frakcionált szűrés (gravitációs)	frakcionált szűrés (gravitációs)	folyamatosan áramló közegben működő centrifuga	frakcionált szűrés (gravitációs)	frakcionált szűrés (nyomás alatti)
<b>Szűrőkaszkád elemei</b>		500-190-100-25 µm	500-100-50 µm	nem értelmezhető	100-50-10 µm	50-25 µm
<b>Kísérletben használt referencia műanyagok</b>	<b>Típusai</b>	PS	PE; PS	PET; PE; PVDC; PS; PP	PE	PE; PP; PVC; PET; PA
	<b>Előállítása, alakja</b>	őrölt és rostált részecskék	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ gyári mikrogyöngyök (PE)</li> <li>○ kriogén őrléssel készített részecskék (PS)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ gyári műanyag porok</li> <li>○ őrölt részecskék</li> </ul>	gyári mikrogyöngyök	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ gyári mikrogyöngyök (PE)</li> <li>○ kriogén őrléssel készített részecskék (PE; PP; PET; PVC)</li> <li>○ vágott szálak (PP; PA; PET)</li> </ul>
	<b>Mérete (µm)</b>	60-125; 125-250; 250-500; >500	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ gyöngy: 22; 52; 150</li> <li>○ fragment: 298</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ por: 150 (PE); &lt;180 (PVDC); 300 (PET); 900 (PS)</li> <li>○ őrölt: 29 (PS); 52 (PP)</li> </ul>	○ 25; 70; 120	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ gyöngyök: 250-355</li> <li>○ részecskék: 100-300</li> <li>○ szálak: 1000-1500</li> </ul>
	<b>Száma vagy tömege</b>	60-200 mg	60 mg	1-5 g	10 g	30 db
<b>Mintaközeg típusa</b>		csapvíz	csapvíz	Milli-Q víz	csapvíz	szűrt csapvíz
<b>Minta térfogata (L)</b>		4	150	0,8-2	1000 (+1000 a mosáshoz)	1500
<b>Kísérleti edényzet</b>		nincs megadva	acél hordó	nincs megadva	IBC tartály	acél tartály
<b>Visszanyerés mérési módszere</b>		gravimetria	TED-GC-MS	gravimetria	gravimetria	infravörös spektroszkópia/mikroszkópia
<b>Visszanyerési arány</b>		>90%	81% (PE) 110% (PS)	95%	85-88%	0-92% műanyag típustól és kísérleti beállítástól függően

#### 4.2.2.1. A kevertetés és a mintavételi mélység hatása

A korábbi szakirodalmi mintavételi teljesítményértékelési tesztekhez viszonyítva vizsgálatom egyik újdonsága, hogy több mintavételi mélységet és keverési beállítást használva minősíti a mintavevő eszköz visszanyerési hatásfokát. A különböző keverési viszonyokkal az eltérő adottságokkal rendelkező felszíni vizeken (tavakon, folyókon) létrejövő változatos áramlási körülményeket kívántam kifejezni, ahol a mikroműanyagok eloszlását nem pusztán az anyagsűrűségük, hanem egyéb tényezők, így pl. a keveredési viszonyok is befolyásolják. A legnagyobb visszanyerési arányokat a tartály folyamatos keverése esetén mértem. Ez környezeti relevanciát tekintve túl optimista scenárió, e beállítás célja a tartály lehető legjobb homogenizálása mellett végzett mintázás volt. Az összes műanyagtípus átlagos visszanyerése  $31,4 \pm 18,3\%$  volt, az egyes anyagtípusoké a következőképpen alakult:  $62,2 \pm 4,8\%$  PE;  $40,4 \pm 11,3\%$  PA;  $24,6 \pm 16,6\%$  PVC;  $20,2 \pm 4,7\%$  PET és  $9,7 \pm 10,2\%$  PP (három ismétlés átlaga). A környezetileg relevánsabb, kevésbé intenzív keverések (periodikus keverés, percenként 10 másodpercig) visszanyerésre gyakorolt hatása között szoros összefüggés nem figyelhető meg. Az összes referenciaanyag átlagos visszanyerése (három ismétlés átlaga) valamivel kisebb, amennyiben a tartályban periodikus keverést végeztem ( $9,5 \pm 5,5\%$  felszínen és  $5,1 \pm 3,7\%$  vízoszlop közepén), mint amikor a tartály bolygatatlan volt a mintavétel közben ( $9,9 \pm 11,3\%$  felszínen és  $7,2 \pm 5\%$  vízoszlop közepén).

A szivattyús mintavételi módszer egyik előnye, hogy a használatával könnyen kivitelezhető különböző vízrétegek mintázása. A mintavételi mélység meghatározása során célszerűen figyelembe kellene venni a mikroműanyagok természetes vizekben jelentkező eloszlását. Mivel erről jelenleg globálisan alig érhető el információ, a különböző mintavételi mélységek visszanyerésre gyakorolt hatását is mértem. A mintavételi mélységeket összehasonlítva elmondható, hogy **a felszíni mintavétel minden keverési beállításban hatékonyabbnak bizonyult**, mint a vízoszlop közepén végzett mintázás. A visszanyerési adatokat a **31. ábrán** mutatom be részletesen.

A kísérlet során negatív kontroll (háttér) méréseket is végeztem. A referencia mikroműanyagok hozzáadása nélkül végzett mérések információt szolgáltatnak arról, hogy a használt anyag típusokkal megegyező alakú és méretű részecskék szennyezik-e a kísérleti rendszert. A három ismétlésben felszíni mintavétellel folyamatos kevertetés mellett végzett teszt során mindössze az egyik mintában volt egy PE részecske kimutatható. Az adalékolt minták esetében ugyanilyen keverési beállítások mellett volt a legnagyobb a visszanyerés, tehát a vak minták eredménye arra utal, hogy a várhatóan legnagyobb mikroműanyag visszanyerést eredményező mintavételi beállítás során is minimális a háttérszennyezés. Ennek értelmében a kísérlethez használt víz előszűrése és az egyéb óvintézkedések sikeresnek tekinthetők.



**31. ábra:** Különböző anyagú és alakú részecskék átlagos visszanyerése (%) a kísérleti beállítások során. Három ismétlés átlaga  $\pm$  szórás értékek. FF – felszín, folyamatos keverés; FP – felszín, periodikus keverés; FN – felszín, nincs keverés; KP – vízoszlop közép, periodikus keverés; KN – vízoszlop közép, nincs keverés; PE – polietilén; PP – polipropilén; PVC – polivinil-klorid; PET – polietilén-tereftalát; PA – poliamid

#### 4.2.2.2. A részecskék anyagának és sűrűségének hatása

A használt anyag típusok és sűrűségük visszanyerésre gyakorolt hatását vizsgálva elmondható, hogy egyértelműen a kis sűrűségű PE részecskék mutatták a legnagyobb visszanyerési értékeket minden beállításban [átlagosan 29,7% fragmenteknél ( $0,95 \text{ g/cm}^3$ ) és 24,9% mikrogöngyöknél ( $1,2 \text{ g/cm}^3$ )]. A legnagyobb egyedi visszanyerést (92,4%) PE mikrogöngyök estében mértem (felszíni mintázás, folyamatos keverés), míg a legkisebb egyedi értékeket PET és PP fragmentek, valamint PP szálak vizsgálata során kaptam, hiszen egyes ismétlésekben ezekből a referencia anyagokból nem volt azonosítható mennyiség a mintában. A nagyobb sűrűségű részecskék átlagos visszanyerési adatairól három ismétlés alapján elmondható, hogy a PA szálak ( $16,9 \pm 11,9\%$ ), PET szálak ( $11,6 \pm 16,2\%$ ) és PVC fragmentek ( $8,5 \pm 9,4\%$ ) jobb visszanyerési arányt mutatnak, mint a kisebb sűrűségű PP szálak ( $4,6 \pm 5,5\%$ ) és fragmentek ( $1,8 \pm 2,2\%$ ). A részecskék alakjának figyelmen kívül hagyása mellett az egyes anyag típusok átlagos visszanyerési aránya három ismétlés alapján a következőképpen alakul: PE ( $27,3 \pm 18,7\%$ ;  $11,5$ - $62,2\%$  tartomány) > PA ( $16,9 \pm 11,9\%$ ;  $7,1$ - $40,4\%$  tartomány) > PVC ( $8,5 \pm 8,4\%$ ;  $1,8$ - $24,6\%$  tartomány) > PET ( $7,4 \pm 6,6\%$ ;  $2,7$ - $20,2\%$  tartomány) > PP ( $3,2 \pm 3,3\%$ ;  $0,9$ - $9,7\%$  tartomány). A PP kivételével ezek az eredmények a kisebb sűrűségű anyagok nagyobb visszanyerési tendenciájára utalnak: PE ( $0,95 \text{ g/cm}^3$ ) > PE ( $1,2 \text{ g/cm}^3$ ) > PA ( $1,14 \text{ g/cm}^3$ ) > PET ( $1,3 \text{ g/cm}^3$ ) > PVC ( $1,29 \text{ g/cm}^3$ ) > PET ( $1,37 \text{ g/cm}^3$ ). Ez a trend a nagyobb sűrűségű anyagok ülepedés miatti elvesztését jelezheti. Az eredményeket a **31. ábrán** és a **12. táblázatban** szemléltetem.

Az FN és KN jelű (felszín és vízközép, keverés nélkül) minták esetében két hasonló átmérőjű, de eltérő sűrűségű ( $1,2$  és  $0,98 \text{ g/cm}^3$ ) mikrogöngyöt alkalmaztam. Az egyforma alakú és alapanyagú anyagok használata segít az anyagsűrűség visszanyerésre gyakorolt hatásának jobb megértésében, bolygatatlan (keverés nélküli) közegben. A három ismétlés átlagos eredményei alapján megállapítható, hogy a nagyobb sűrűségű anyag visszanyerése mindkét beállítás esetében kisebb. A felszíni mintavételek során a nagyobb sűrűségű anyagra vonatkozóan  $7,1 \pm 10\%$ -os visszanyerési arányt mértem, míg a kisebb sűrűségűre ugyan ez az arány  $35,5 \pm 12,6\%$ . A vízközépen végzett mintázások során ez  $0\%$  és  $12,4 \pm 9\%$ .

Az anyagsűrűség visszanyerésre gyakorolt hatását néhány esetben a minta előkészítési lépések során vizsgálták (QUINN ET AL., 2017; HURLEY ET AL., 2018), de ez a frakcionált szűrés mintavételi határfokának vizsgálata során idáig egyszer sem volt kitűzött cél. Ezek a vizsgálatok jellemzően egy műanyag típusot használnak, pl. PS-t (ZIAJAHROMI ET AL., 2017) vagy PE-t (FUNCK ET AL., 2020). Több anyagot (PE, PS) párhuzamosan vizsgáló teljesítményértékelés során eltérő eredmények mutatkoznak, azonban a szerzők az anyagsűrűséget nem közlik (BANNICK ET AL., 2018).

**12. táblázat:** Csökkenő visszanyerési adatok (balról jobbra) az alkalmazott referencia mikroműanyagok anyagtípusának és alakjának függvényében a különböző kísérleti beállításokban három ismétlésben mért eredmények átlaga alapján (sz – szál; g – gömb; fr – fragment). A különböző színek különböző anyagtípust jelölnek (PE – polietilén; PP – polipropilén; PVC – polivinil klorid; PET – polietilén tereftalát; PA – poliamid; beállítások: FF – felszín, folyamatos keverés; FP – felszín, periodikus keverés; FN – felszín, nincs keverés; KP – vízoszlop közép, periodikus keverés; KN – vízoszlop közép, nincs keverés).

Beállítás	Csökkenő visszanyerési adatok (balról jobbra)							
<b>FF</b>	PE-g 92,4%	PA-sz 40,4%	PET-sz 40,4%	PE -fr 31,9%	PVC-fr 24,6%	PP-sz 14,2%	PP-fr 5,3%	PET-fr 0,0%
<b>FP</b>	PE -fr 19,4%	PE-g 17,7%	PA-sz 12,3%	PET-fr 7,1%	PVC-fr 7,0%	PET-sz 6,9%	PP-sz 3,4%	PP-fr 1,8%
<b>FN</b>	PE -fr 55,0%	PA-sz 12,4%	PE-g 7,1%	PET-sz 5,3%	PET-fr 1,8%	PP-sz 1,8%	PVC-fr 1,8%	PP-fr 0,0%
<b>KP</b>	PE -fr 16,0%	PE-g 7,1%	PA-sz 7,1%	PET-fr 3,6%	PET-sz 3,6%	PP-sz 3,5%	PVC-fr 1,8%	PP-fr 0,0%
<b>KN</b>	PE -fr 26,5%	PA-sz 12,4%	PVC-fr 7,1%	PET-fr 3,5%	PET-sz 1,8%	PP-fr 1,8%	PP-sz 0,0%	PE-g 0,0%
<b>Átlag</b>	PE -fr 29,7%	PE-g 24,9%	PA-sz 16,9%	PET-sz 11,6%	PVC-fr 8,5%	PP-sz 4,6%	PET-fr 3,2%	PP-fr 1,8%
<b>Sűrűség (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,95	1,2	1,14	1,3	1,29	0,9	1,37	0,9

#### 4.2.2.3. Részecskék méretének hatása

Vizsgálataim során a részecskék méretének visszanyerésre gyakorolt hatása csak korlátozottan értékelhető, ugyanis csak a PP és PET anyag került különböző méretben a rendszerbe (1-1,5 mm szál és 100-300 µm fragment formájában). Korábbi tanulmányokhoz hasonlóan jelen eredményekből is megállapítható, hogy a visszanyerési arány a méret csökkenésével párhuzamosan csökken (HENGSTMANN ET AL., 2018; HURLEY ET AL., 2018; SILVA ET AL., 2018; WIGGIN & HOLLAND, 2019). A PP szálak és fragmentek visszanyerése három ismétlés átlaga alapján (4,6±5,5% és 1,8±2,2%) egymáshoz viszonyítva hasonló arányú, mint a PET szálak és fragmentek visszanyeréseinek aránya (11,6±16,2% és 3,2±2,6%). További limitáló tényező az, hogy a különböző részecskék alakja nem egyezik, annak ellenére sem, hogy a szálak jellemzően vastagabbak és nem a műszálas ruhák mosásából származó filamenteket jellemzik. A részecskék mintavétel közben esetlegesen fellépő aprózódása további hibát jelenthet a darabszámra vonatkoztatott eredményközlésben, azonban ezt sem korábbi mintavételi határfokot elemző tesztek, sem jelen kutatás nem vizsgálta.

#### 4.2.2.4. Részecskék alakjának hatása

A tesztekhez választott részecskékkel céloim a környezetileg releváns mikroműanyagok modellezése volt, így az alkalmazott részecskék lefedik a leggyakrabban előforduló mikroműanyag-formákat (fragmentek, szálak, mikrogyöngyök). Ez fontos szempont, ugyanis a szakirodalomban elérhető mintaelőkészítési (QUINN ET AL., 2017; HURLEY ET AL., 2018; WIGGIN & HOLLAND, 2019) és mintavételi határfok (BANNICK ET AL., 2018; HILDEBRANDT ET AL., 2019; FUNCK ET AL., 2020) vizsgálatok során a gömb alakú anyagok (mikrogyöngyök, pelletek) használata a legelterjedtebb.

Az eredmények egyértelműen jelzik, hogy a referenciaanyagok alakját tekintve a mikrogyöngyök visszanyerése a legnagyobb ( $24,9\pm 34,4\%$ ). A szálak ( $11\pm 10,4\%$ ) és fragmentek ( $10,8\pm 3,8\%$ ) visszanyerése ennél jóval kisebb, ahogy az a **31. ábrán** is látható. A kísérletekhez PP és PET részecskék szálak és fragmentek formájában egyaránt felhasználásra kerültek. A különböző alakú, de azonos anyagú részecskék sűrűsége megegyezik, így az alak visszanyerésre gyakorolt hatása jól értékelhető. Megállapítható, hogy a szálak átlagos visszanyerése mindkét anyag esetében nagyobb a fragmentekénél, PP szálak és fragmentek esetében  $4,6\pm 5,5\%$  és  $1,8\pm 2,2\%$ , míg PET szálaknál és fragmenteknél  $11,6\pm 16,2\%$  és  $3,2\pm 2,6\%$ . Az alakon túl erre a jelenségre a részecskék mérete is befolyásoló hatással lehet, ahogy azt a 4.2.2.3. fejezetben tárgyaltam.

Igaz, hogy a referenciaanyagok közül a mikrogyöngyöket alkalmazzák leggyakrabban, azonban környezetileg releváns mikroműanyagok (fragmentek) használatára is bemutatható példa (ZIAJAHROMI ET AL., 2017; BANNICK ET AL., 2018). Ezzel szemben szálakat idáig csak mintaelőkészítési tesztek során használtak (COLE ET AL., 2014; QUINN ET AL., 2017; CARON ET AL., 2018; HURLEY ET AL., 2018). A vizsgálataim során a szálakat kézi módszerrel állítottam elő, hiszen a szakirodalomban is ez a legelterjedtebb (COLE ET AL., 2014; CARON ET AL., 2018). Ezek a szálak nem a legjobban reprezentálják a környezetben vélhetően jellemzőbb szálakat (kis átmérőjű szálak szintetikus szövetek mosásából, illetve légköri kiülepedésből), azonban relevánsak a szintén hulladékként megjelenő kötelekre, halászhálókra és horgászszinórokra. A kisebb átmérőjű, referenciaanyagként használható szálak előállítására a jövőben nagyobb hangsúlyt kell fektetni, azonban jelenleg mindössze néhány módszer ad erre lehetőséget (COLE, 2016; FREHLAND ET AL., 2020).

A jövőbeli vizsgálatok során a környezetileg releváns referenciaanyagok használata fontos irány, hiszen vizsgálataim eredményei is megerősíti azt az álláspontot, miszerint **kizárólag mikrogyöngyöket alkalmazó vizsgálatok túl optimista visszanyerési arányokat mutathatnak** és így túlbecsülhetik az adott módszer környezetileg releváns alakú és méretű mikroműanyagokra vonatkozó visszanyerését. A fragmentek alacsony visszanyerésének egyik oka lehet a szabálytalan

széleik és alakjuk miatt kialakuló rossz hidrodinamikai tulajdonságuk, ahogy arra a pásztázó elektronmikroszkópos felvételekből következtetni lehet (ld. **16. ábra**, 3.2.2.1. fejezet). Ezen tulajdonságok miatt a kísérleti tartály felületéhez is jobban tapadhatnak a víz-tartály határfelületen. A mikrogöngyök felülte sokkal egységesebb (ld. **15. ábra**, 3.2.2.1. fejezet), vélhetően az alakjukon túl ez is elősegíti visszanyerésüket. Amennyiben az alkalmazott szálak kisebb átmérőjűek és ezáltal helikális szerkezetűek lennének (ahogy az jellemző a ruhák mosása során keletkező szálakra), az agglomeráció vélhetően ott is jelentős problémát okozna. A vizsgálataim során alkalmazott nagyobb átmérőjű szálak esetében ilyen jelenséget nem tapasztaltam. Érdekes, hogy a referenciaanyagként használt szálak még akkor sem vesznek fel helikális alakot, amennyiben kisebb méretben állítják elő azokat. Felületük jellemzően sima, alakjuk egyenes (COLE, 2016; FREHLAND ET AL., 2020). A referenciaanyagok alakján túl további előrelépést jelent a jövőbeli vizsgálatok során, amennyiben a részecskéket felhasználás előtt felszíni vízmintában inkubálják (BANNICK ET AL., 2018; HILDEBRANDT ET AL., 2019), így elősegítve a biofilm asszociáció és a hidrofil tulajdonságok kialakulását, ahogy az a környezetbe kerülő részecskékkel is megtörténik.

#### 4.2.2.5. Kiegészítő mérések többpontos teljesítményértékeléshez

Vizsgálatom legfőbb célja olyan félüzemi kísérleti rendszer alkalmazása volt, amelyben a víznek csupán egy részét szűröm, vagyis a teljes mintavételi folyamatról információt nyerünk, így az környezeti mintavételt modellez. Amennyiben a tartály teljes tartalmát szűrtem volna, úgy a részecskék vesztesége kizárólag a mintavevő eszközben jelentkezne (azonban a folyamat akkor nem reprezentálna mintavételt). Mivel ez nem így történt, **a rendszerben esetlegesen fellépő veszteségeket külön kísérletben többpontos értékelés keretében vizsgáltam.**

Ezekhez a mérésekhez fluoreszcensen jelölt mikrogöngyöket használtam, mert ezek beszerzése és kezelése egyszerű, azonosításuk könnyen végezhető UV fényvel optikai mikroszkóp alatt. Környezetből származó háttérszennyezés sem jelentkezik, hiszen a vak tesztek eredményei minden esetben negatívak lettek. Ezen tulajdonságaik miatt az ily módon jelölt részecskék kifejezetten alkalmasak a mintavétel és a mintaelőkészítés során minőségbiztosítás céljára. A terepi mintázások alatt a lábszelepbe közvetlenül injektált részecskék visszanyerése alapján megállapítható, hogy a kisebb sűrűségű részecskék  $95,3 \pm 25,7\%$ -a, míg a nagyobb sűrűségűek  $62,7 \pm 29,9\%$ -a nyerhető vissza (öt ismétlés átlaga). A nagyobb sűrűségű részecskéknél fellépő veszteség vélhetően nem magában a rendszerben alakul ki, hanem a műanyagok bejuttatása során (a gyorsan süllyedő részecskék a direkt injektálás pillanatában nem jutnak a lábszelepbe). A szűrőházak mosása során a visszanyerés  $93,5 \pm 2,9\%$  (öt ismétlés átlaga), tehát a direkt injektálással végzett tesztek során közel az összes, a mintavételi rendszerbe jutó részecske kinyerhető.

#### 4.2.2.6. A mintavételi hatásfok vizsgálatok különböző szempontjainak összehasonlítása

A szakirodalom alapján elmondható, hogy a mintavevő eszközök tesztelése során jellemzően nagy, környezetileg nem releváns, azt jóval meghaladó koncentrációban alkalmaztak referencia mikroműanyagokat, amelyeket gravimetriásan mértek vissza. A Német Szövetségi Környezetvédelmi Hivatalnál végzett tesztek során környezetileg számításba vehető koncentrációk alkalmazásáról számolnak be, ennek megfelelően az azonosítás TED-GC-MS módszerrel történt (BANNICK ET AL., 2018). Vizsgálataim során szintén nagy hangsúlyt fektettem a környezetileg realisztikus koncentrációk használatára, így a részecske darabszám jellegű megközelítés alkalmazása miatt FT-NIR mikrospektroszkópiás vizsgálati módszert alkalmaztam. Az eredmények megbízhatóságához hozzájárul, hogy nem szemmel kijelölt pontokon, hanem a szűrő teljes felületén végeztem a mérést (*imaging*). Az alkalmazott kísérleti rendszer a környezetileg reális kis koncentrációk miatt érzékeny a háttérszennyezésre, így megfelelő óvintézkedéseket kellett bevezetni. A tartály feltöltése során a vizet 15  $\mu\text{m}$  pórusú szűrőn szűrtem annak érdekében, hogy a referenciaanyagok mérettartományába eső részecske ne kerüljön a rendszerbe. Ezt a lépést korábbi vizsgálatok során nem alkalmazták. A csapvízből származó mikroműanyag részecskék száma bizonyára elhanyagolható, amennyiben környezetileg nem releváns, nagy mennyiségű referenciaanyagot használnak. A feltöltéshez használt vízből azonban akár 40 mg/L szilárd anyag (lebegőanyag) is érkezik (CHEN L. ET AL., 2020), ami nagy mennyiségű szűrése esetén a gravimetriás mérésben is jelentős hibát okozhat.

A korábbi mintavételi teljesítményértékelési tesztek során az alkalmazott tartály teljes térfogatát átszűrték (ZIAJAHROMI ET AL., 2017; BANNICK ET AL., 2018; FUNCK ET AL., 2020), így a veszteségek csak a mintavevő eszközben léphettek fel, a mintavétel folyamatának hatása nem volt értékelhető. **Vizsgálataim során elsőként gyűjtöttem információt frakcionált szűrőrendszer teljes mintavételi folyamatának hatékonyságáról.** Ennek érdekében a tartályba töltött víznek csak egy részét szűrtem. A mintázott térfogatot (1,5 m<sup>3</sup>) korábbi környezeti mintavételek alapján választottam meg (SETÄLÄ ET AL., 2016; MINTENIG ET AL., 2017). A többpontos hatékonyság értékelés elve mentén fluoreszcens mikrogyöngyökkel végzett kiegészítő mérések bebizonyították, hogy a mintavevő eszközben jelentkező veszteség elhanyagolható. Ez arra utal, hogy a mintavételi tesztek során mért visszanyerési adatok nem az eszközben, hanem egyértelműen a különböző kísérleti beállításokban mutatkozó veszteségre vonatkoznak. A vizsgálat további környezeti (gyakorlati) relevanciáját mutatja, hogy a szivattyúzás során a térfogatáram 65 L/perc volt, így a mintavétel fél óra alatt kivitelezhető. Ezzel szemben a szakirodalomban mindössze 5,6 L/perces térfogatáramot alkalmaznak (BANNICK ET AL., 2018), így 1,5 m<sup>3</sup> minta gyűjtése közel öt órát venne igénybe.



## ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNY:

**IV. tézis:** Elsőként gyűjtöttem információt frakcionált szűrőrendszer teljes mintavételi folyamatának hatékonyságáról különböző alakú, anyagú és méretű, környezetileg releváns koncentrációban alkalmazott mikroműanyagok visszanyerésének mérésével. Megállapítottam, hogy a kísérleti beállításokban a felszínközeli mintavétel minden esetben nagyobb hatásfokú. Eredményeim rámutatnak arra, hogy a csak mikrogönggyökkel végzett tesztek során mért adatok túlzó detektálási hatásfokot feltételeznek a környezetileg releváns alakú és méretű mikroműanyagokra nézve.

A mintavételi hatékonyság vizsgálatának módszertanát (know-how) önkéntes műnyilvántartásba vettem (SZTNH nyilvántartási szám: 008269).

Az eredményeket nemzetközi publikációban adtam közre.

**BORDÓS, G., GERGELY, S., HÁHN, J., PALOTAI, Z., SZABÓ, É., BESENYŐ, G., SALGÓ, A., HARKAI, P., KRISZT, B., SZOBOSZLAY, S. (2021).** Validation of pressurized fractionated filtration microplastic sampling in controlled test environment. *Water Research*, 189. 116572. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116572> IF: 9,130; D1; Q1

### 4.3. A mintaelőkészítés hatékonyságának vizsgálata laboratóriumi modellrendszerben

A mintavétel hatásfokának vizsgálatán túl célom volt a mintaelőkészítési folyamat mikroműanyag visszanyerési jellemzőinek a megismerése is, hiszen itt is jelentkezhet veszteség vagy a minta elszennyeződése, ami a végső eredmények pontosságát befolyásolhatja. Ezek a problémák jellemzőek a szakirodalomban széles körben elterjedt általános laboratóriumi üvegeszközök használata során (QUINN ET AL., 2017; ZIAJAHROMI ET AL., 2017; HURLEY ET AL., 2018; XU ET AL., 2020). A mintaelőkészítés körülményeinek javítása érdekében a tesztek elvégzése előtt **kifejlesztettem egy a mikroműanyagok elválasztásához használható eszközt (SVGS, Small Volume Glass Separator, kis térfogatú üveg elválasztó), amely nagy sűrűségű, így jobb elválasztást biztosító sóoldattal is költséghatékonyan üzemeltethető kis térfogata miatt.** A rendszer zárt, kevés az előkészítés során alkalmazandó mintatranszfer a veszteségek és szennyezések minél jobb kiküszöbölése érdekében. Az eszközhöz tartozó részletes módszerleírást is megalkottam, az így létre jövő mintaelőkészítési eljárást fluoreszcens mikrogönggyök és szabványos modelloldatok használatával irodalomban elterjedt előkészítési módszerrel hasonlítottam össze. Ezt követően az SVGS visszanyerési hatásfokát környezetileg releváns anyagú, méretű és alakú mikroműanyagokkal minősítettem. A kísérlet során vizsgált összes paramétert az irodalmi adatok tükrében a **13. táblázatban** gyűjtöttem össze és a következőkben részletesen tárgyalom.

**13. táblázat:** Mintaelőkészítési hatások vizsgálatok kiemelt jelentőségű paraméterei a szakirodalomban és a dolgozatomban. (A rövidítésjegyzékben fel nem tüntetett rövidítések: MGY: mikrogyöngy; FR: őrlt és rostált fragmentek; SZ: kézzel vágott szálak; OM: optikai mikroszkópia, FTIR: FTIR mikroszkópia; LÜE: laboratóriumi üvegeszköz; EEE: egyedi elválasztó eszköz)

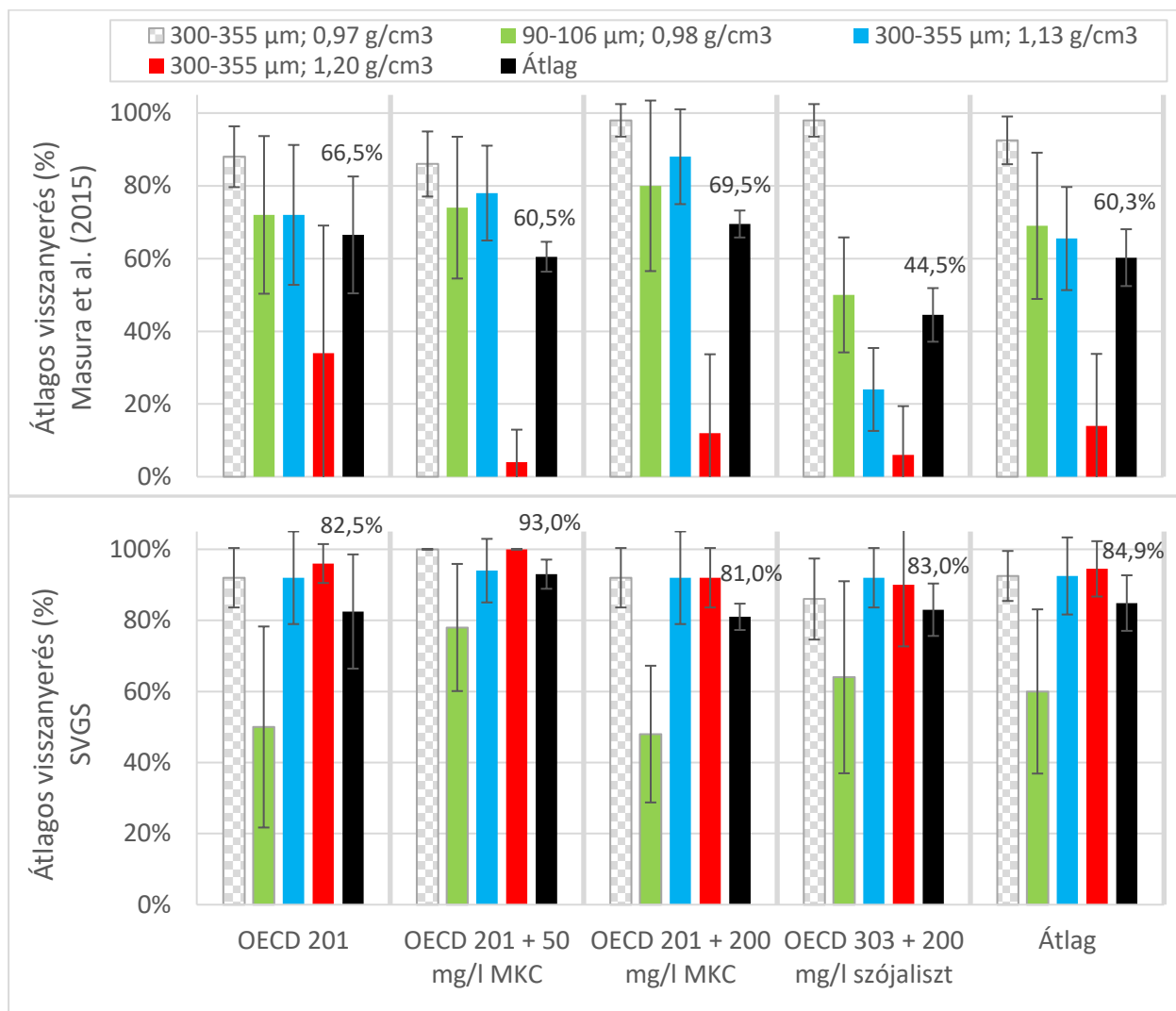
Szempontrendszer		Imhof et al., (2012)	Quinn et al., (2017)	Ziajahromi et al., (2017)	Hengstmann et al., (2018)	Hurley et al., (2018a)	Wiggin & Holland, (2019)	Vermeiren et al., (2020)	Xu et al., (2020)	Jelen kutatás
Kísérletben használt referencia műanyagok	Típusai	PA; PC; PE; PET; PP; PS; PVC; POM	PE; PP; PS; PVC; PET, nylon	PS	PVC, PET	PE, PET	PE, PS	PE, PP, PVC, PS, PA, PET	PE	PA, PE, PET, PP, PVC
	Előállítás, alakja	MGY; FR	MGY; FR; SZ	MGY	FR	SZ	MGY	SZ	MGY	MGY; FR; SZ
	Mérete (µm)	○ FR: 40-309 ○ MG 2000-5000	○ FR: 200-400; 800-1000 ○ MG: 180 ○ SZ: 340	250-500	63-200; 200-300; 300-630; 630-1000; 1000-5000	○ MG: 425-500; 50-1000 ○ SZ: 322-395	○ PE: 20-27; 63-75; 125-150; 600-710 ○ PS: 6-8	250-410; 920-2460	100	○ MG: 250-355 ○ FR: 100-300 ○ SZ: 1000-1500
	Száma vagy tömege	○ FR: 0,1 g ○ MG: 10 db	0,66 g	50 db	30 db	30 db	nincs megadva	30-84 db	70-200 db	50 db
Elválasztó eszköz		MPSS; EEE	LÜE	LÜE	EEE	LÜE	nincs megadva	EEE	LÜE	SVGS
Sóoldat		ZnCl <sub>2</sub>	NaCl; NaBr; NaI; ZnBr <sub>2</sub>	NaI	H <sub>2</sub> O	NaI	nincs megadva	ZnCl <sub>2</sub>	-	ZnCl <sub>2</sub>
Sóoldat sűrűsége (g/cm <sup>3</sup> )		1,7	1,17; 1,37; 1,57; 1,71	1,49	-	1,8	nincs megadva	1,5	-	1,7
Környezeti mátrix		üledék	üledék	szennyvíz	üledék	○ talaj ○ szennyvíz-izsap	MilliQ Water	üledék	○ MilliQ víz ○ csurgalékvíz	OECD 201 modell víz + 50 mg/L cellulóz
Minta térfogata/tömege		6 L-ig	66,66 g	100 mL	25 mL	10 g	4 L	60 mL	300 mL	1 L
Visszanyerés mérési módszere		Raman mikroszkópia	gravimetria	○ OM ○ FTIR	Nílus-vörös festés + OM	Visual	○ Nílus-vörös festés + OM	○ Nílus-vörös festés + OM	FTIR	FT-NIR mikroszkópia
Visszanyerési arány		○ EEE: 40% (FR); 99% (MG) ○ MPSS: 95% (FR); 100% (MG)	>90% (NaBr; NaI; ZnBr <sub>2</sub> )	100%	54-89%	92-98% (PE) 76-86% (PET)	○ 92-98% (>20 µm) ○ 0% (6-8 µm)	>90%	○ 90% MilliQ víz ○ 64% csurgalékvíz	83-93% (MG) 60-70% (FR, SZ)

#### 4.3.1. Mintaelőkészítési módszerek összehasonlítása

A mintaelőkészítési módszerek objektív összehasonlítása érdekében jól definiált paraméterekkel rendelkező modellrendszert használtam, amelyet mesterséges vizekből és fluoreszcensen jelölt mikroműanyagokból állítottam össze. Az OECD szabványokban leírt modelloldatok alkalmazására azért volt szükség, mert a valós környezeti minták a mérést zavaró mikroműanyagokat tartalmazhatnak, illetve azok megfelelő homogenitása nem biztosítható az ismétlések beállítása során. Az oldatokba lebegőanyagot szimuláló részecskéket (mikrokristályos cellulóz, illetve szójaliszt) is kevertem, a jobb környezeti relevancia elérése érdekében. A referenciaanyagként használt, különböző méretű és sűrűségű mikrogyöngyökkel adalékolt oldatot kiindulási mintaként használtam az SVGS módszer és a szakirodalomban gyakran hivatkozott előkészítési protokoll (MASURA ET AL., 2015) visszanyerési határfokának összehasonlítására. Mindkét módszer esetében a flotációs és oxidációs lépések után a kiindulási mikroműanyag számhoz viszonyítva határoztam meg a visszanyerési arányokat, a fluoreszcens mikrogyöngyöket UV fényel megvilágítva, optikai mikroszkóp alatt megszámlálva.

Az öt ismétlésben végzett mérések – amelyeknek eredményeit a **32. ábra** mutatja – szintén a megbízható összehasonlítást szolgálják. A **Masura és munkatársai által leírt módszer (MASURA ET AL., 2015) átlagos visszanyerési 45-70% közöttiek, míg az SVGS használatával 81-93%-os visszanyerés mérhető.** A különböző modelloldatok hatása az SVGS esetében elhanyagolható, az 50 mg/L MKC-zal készített OECD 201 oldat esetében kicsit nagyobb az átlagos visszanyerés ( $93\pm 2\%$ ), mint a többi oldat esetében ( $81\pm 9 - 83\pm 11\%$ ). A szakirodalom alapján előkészített mintáknál az 50 mg/L szójalisztet tartalmazó OECD 303 oldatot használva jóval kisebb értékeket kapunk ( $44,5\pm 7\%$ ), mint amikor más modelloldatok eredményeit értékeljük ( $60,5\pm 4 - 69,5\pm 4\%$ ).

A mintaelőkészítési módszerek során használt minden referenciaanyag gömb alakú és PE anyagú, így a sűrűség és méret visszanyerésre gyakorolt hatása jól elemezhető. **Az anyagsűrűség visszanyerésre gyakorolt hatása egyértelműen kimutatható volt,** hiszen a Masura és munkatársai által kidolgozott módszerrel (MASURA ET AL., 2015) a legnagyobb sűrűségű anyag ( $300-355 \mu\text{m}$ ,  $1,2 \text{ g/cm}^3$ ) visszanyerése öt ismétlés átlaga alapján igen kicsi (átlagosan  $14\pm 20\%$ ,  $4-34\%$  tartományban), míg a kisebb sűrűségű részecskék ( $300-355 \mu\text{m}$ ,  $1,13 \text{ g/cm}^3$ ) visszanyerése nagyobb (átlagosan  $65\pm 14\%$ ,  $24-88\%$  tartományban). A legjobban a legkisebb sűrűségű anyag ( $300-355 \mu\text{m}$ ,  $0,97 \text{ g/cm}^3$ ) volt visszanyerhető (átlagosan  $92,5\pm 7\%$ ,  $86-98\%$  tartományban). Az SVGS módszer esetében a sűrűségkülönbség hatása nem érzékelhető, hiszen az összes  $300-355 \mu\text{m}$  méretű részecske közel azonos mértékben volt visszanyerhető (átlagosan  $92,5\pm 11 - 94,5\pm 8\%$ ,  $86-100\%$  tartományban).

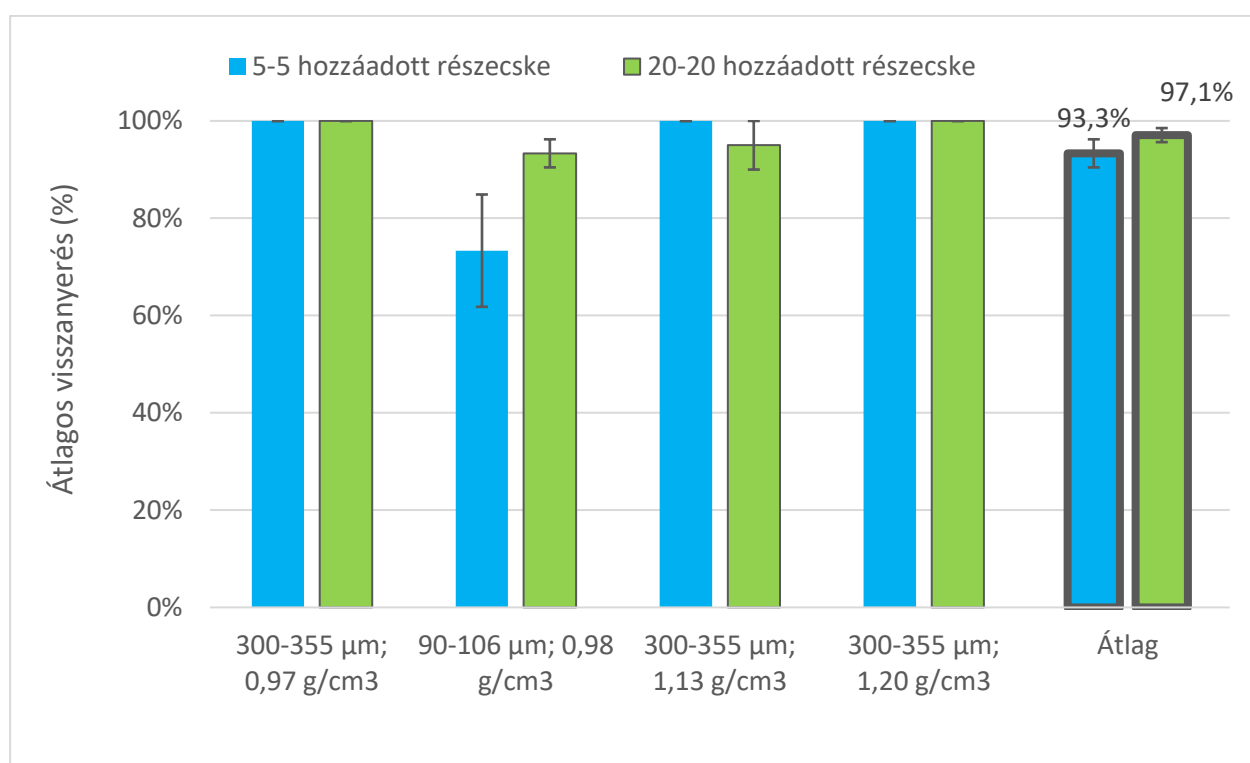


**32. ábra:** 90-106 µm és 300-355 µm méretű, 0,97-1,2 g/cm<sup>3</sup> sűrűségű fluoreszcensen jelölt polietilén mikrogyöngyökkel végzett tesztek során tapasztalt visszanyerési arányok (öt ismétlés átlaga ± szórás) a saját fejlesztésű (SVGS – Small Volume Glass Separator, kis térfogatú üveg elválasztó) és az irodalomban gyakran hivatkozott (MASURA ET AL., 2015) mintaelőkészítési módszer összehasonlítása során.

A részecskék méretének hatása jelentős, hiszen az azonos sűrűségű (0,97 g/cm<sup>3</sup>), de eltérő méretű (90-106 µm; 300-355 µm) mikrogyöngyök közül **a nagyobb méretű részecskék nagyobb visszanyerést mutattak** mindkét módszer esetében (átlagosan 92,5±7%-ot). A kisebb részecskék visszanyerése a két módszer között minimálisan tér el: az SVGS-sel átlagosan 60±23% (47%-78% tartományban), míg a szakirodalomban leírt módszerrel átlagosan 69±20% (50-74%) visszanyerés érhető el. Az eredményeket a **32. ábra** részletesen szemlélteti.

Összességében az SVGS-sel a szakirodalmi adatoknál jobb visszanyerési eredmények érhetők el, így ezzel a módszerrel torzítatlanság vizsgálatot is elvégeztem. A torzítatlanság

vizsgálatot az összehasonlítási tesztek során alkalmazott mikroműanyag koncentrációhoz képest (10-10 részecske/minta) kisebb (5-5 részecske/minta) és nagyobb (20-20 részecske/minta) koncentrációjú minták visszanyerési hatásfokának mérésével végeztem három ismétlésben. A vizsgálatokhoz 1 L, 50 mg/L mikrokristályos cellulózzal dúsított OECD 201 oldatot használtam. A vizsgálat mindkét koncentráció tartományban jó, 90% fölötti átlagos visszanyerési eredményeket hozott, az eszköz tehát az összehasonlítási testben alkalmazott koncentrációhoz képest (összesen 40 részecske/minta) tágabb határok (összesen 20-80 részecske/minta) között is eredményesen alkalmazható. A belső sztenderdként csökkentett számú (5-5) részecskét alkalmazó mérések átlagosan  $93,3 \pm 2,4\%$ , míg a növelt számú részecskékkel (20-20) végzett vizsgálatok átlagosan  $97,1 \pm 1,4\%$  visszanyerést eredményeztek. A kisebb méretű részecskék rosszabb visszanyerési tendenciája ezekben a mérésekben is megfigyelhető. Az eredményeket a **33. ábra** mutatja.



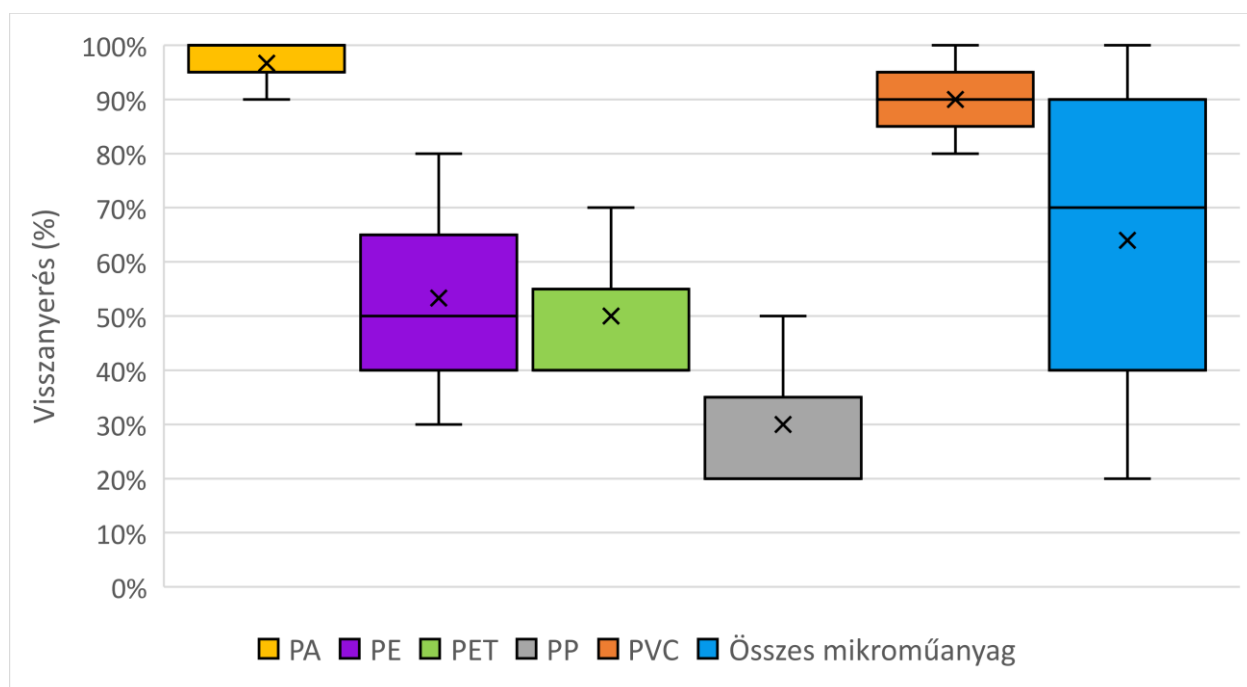
**33. ábra:** A saját fejlesztésű (SVGS – Small Volume Glass Separator, kis térfogatú üveg elválasztó) mintaelőkészítési módszer torzítatlansági vizsgálatában mért visszanyerési adatai (három ismétlés átlaga  $\pm$  szórás), belső sztenderdként különböző számú, méretű és sűrűségű, gömb alakú mikroműanyagok esetében.

#### 4.3.2. A mintaelőkészítés hatásfokának vizsgálata az SVGS módszerrel

Az SVGS eszköz visszanyerési hatásfokát nem csak mikroyöngyökkel, de a környezeti mintákban gyakrabban megjelenő mikroműanyagokkal, fragmentekkel (100-300 µm-es PE, PP, PET, PVC) és szálakkal (1000-1500 µm hosszú PA) is teszteltem. A kísérletekhez 1 L, 50 mg/L

mikrokristályos cellulózzal dúsított OECD 201 oldatot használtam, amelyhez 10-10 részecskét és szálat adalékoltam. A mintát az SVGS eszközben történő flotáció után oxidáltam, majd NIR mikrospektroszkópiával határoztam meg a visszanyert mikroműanyagok számát, anyag típusát.

Ahogy az a **34. ábrán** látható, az összes műanyag típus átlagos visszanyerése három ismétlés alapján  $64 \pm 28,7\%$  volt. A kísérlethez használt, öt különböző anyag típusból a PA ( $1,14 \text{ g/cm}^3$ ) visszanyerése volt a legnagyobb, minden ismétlésben 90% fölötti (átlagosan  $96,7 \pm 4,7\%$ ). A második legnagyobb visszanyerést (átlagosan  $90 \pm 8,2\%$ ) a PVC részecskékénél ( $1,29 \text{ g/cm}^3$ ) tapasztaltam. A PET ( $1,37 \text{ g/cm}^3$ ) és PE ( $0,95 \text{ g/cm}^3$ ) részecskéket közel azonos mértékben azonosítottam ( $50 \pm 14,1\%$  és  $53,3 \pm 20,6\%$ ). Érdekes módon a legkisebb mértékben a PP volt visszanyerhető ( $30 \pm 14,1\%$ ), pedig az alkalmazott anyagok közül ez a legkisebb sűrűségű ( $0,9 \text{ g/cm}^3$ ).



**34. ábra:** Egyes referencia mikroműanyagok visszanyerési adatai a saját fejlesztésű (SVGS – Small Volume Glass Separator, kis térfogatú üveg elválasztó) eszközzel három ismétlés alapján. (Minimum és maximum értékek vonallal jelezve, interkvartilis rész oszloppal jelezve, azon belül az átlag x-el, míg a medián vonallal jelölve.)

A minta előkészítés minőségbiztosítása érdekében háttérszennyezés lehetőségét is vizsgáltam a laboratóriumi levegőből kiülepedő por, illetve az oldatok előkészítéséhez és az eszközök öblítéséhez használt deionizált víz vizsgálatával. A levegőből vett négy minta közül az egyik tartalmazott egy PP részecskét, míg egy másik minta egy PVC részecskét. A három vízminta közül az egyikben volt egy PE részecske azonosítható. Ezek alapján az eredmények alapján megállapítható, hogy a laboratóriumi háttérszennyezés elhanyagolható.

#### 4.3.2.1. Részecskék méretének hatása

A fluoreszcens mikrogyöngyökkel és a környezeti mintákban gyakrabban előforduló alakú és méretű fragmentekkel, szálakkal végzett tesztek esetén is megállapítható volt, hogy a kisebb méretű részecskék visszanyerése rosszabb, mint a nagyobbaké. A gömb alakú részecskék esetében öt ismétlés alapján a 90-106  $\mu\text{m}$  méretű sztenderdek visszanyerése kisebb (átlagosan  $60\pm 23\%$ ), mint a 300-355  $\mu\text{m}$  részecskéké (átlagosan  $92,5\pm 11 - 94,5\pm 8\%$ ), ahogy ez a **32. ábrán** is látszik. A fragmentekkel és szálakkal három ismétlésben végzett visszanyerési tesztek eredményeiről elmondható, hogy a legnagyobb méretű sztenderd, az 1000-1500  $\mu\text{m}$  hosszú poliamid (PA) szál visszanyerése (átlagosan  $96,7\pm 4,7\%$ ) minden egyéb, 100-300  $\mu\text{m}$  tartományba eső részecske visszanyerésénél (átlagosan 30-90%) nagyobb, ahogy azt a **34. ábra** is szemlélteti. Az SVGS eszköz további fejlesztést és tesztelést igényel, hiszen a 100  $\mu\text{m}$  körüli mérettartományba eső részecskék jelentős része nem visszanyerhető. A kisebb részecskék rosszabb visszanyerésére korábbi tesztek is rávilágítanak (IMHOF ET AL., 2012; WIGGIN & HOLLAND, 2019). A kisebb visszanyerési eredmények okának részletes vizsgálata nem volt kutatásaim célja, azonban a tesztek során megfigyelhető volt a részecskék üveg felülethez való tapadása. Ezt a folyamatos keverés ellenére sem lehetett minden esetben teljes mértékben leküzdeni. További ok lehet a környezetileg releváns műanyagok esetében a szabálytalan alakú részecskék egymáshoz, vagy a modelloldatban lévő lebegőanyaghoz való tapadása. Az agglomeráció következtében ezek felúsítása gátolt lehet.

#### 4.3.2.2. Anyagsűrűség és anyagtípus hatása

A fluoreszcens mikrogyöngyökkel végzett módszer összehasonlítás során az anyagsűrűség visszanyerésre gyakorolt hatása egyértelműen kimutatható volt, ahogy az a **32. ábrán** látható. A két vizsgált minta-előkészítési módszer, a saját fejlesztésű SVGS eszközt alkalmazó, illetve a Masura és munkatársai által fejlesztett protokoll (MASURA ET AL., 2015) eltérő összetételű és sűrűségű sóoldatot használ ( $1,6 \text{ g/cm}^3 \text{ ZnCl}_2$ , valamint  $1,2 \text{ g/cm}^3 \text{ NaCl}$ ), így a korábban Quinn és munkatársai (QUINN ET AL., 2017) által megállapított összefüggést is tudtuk igazolni, miszerint a nagyobb sűrűségű sóoldat egyértelmű pozitív hatást gyakorol a nagyobb anyagsűrűségű részecskék visszanyerésére.

A mikrogyöngyökkel ellentétben a környezetileg releváns mikroműanyagok használata során az anyagsűrűség visszanyerésre gyakorolt hatása nem volt megfigyelhető. Az alkalmazott anyagok közül (100-300  $\mu\text{m}$  tartományba eső PE, PP, PET, PVC részecskék és 1000-1500  $\mu\text{m}$  hosszú PA szál) a legnagyobb méretű a PA szál volt, így elképzelhető, hogy ennek jó visszanyerését (átlagosan  $96,7\pm 4,7\%$ ) elősegítette nagy mérete. A többi anyag azonos mérettartományba eső fragmentum volt, azonban ezek között nem volt megfigyelhető az

anyagsűrűséggel összefüggő visszanyerési különbség. Vélhetően a visszanyerést az anyagok sűrűségén túl azok alakja, mérete és (szabálytalan) felülete is jelentősen befolyásolja.

A mintavételi határfok vizsgálatoknál tapasztaltakhoz hasonlóan a mintaelőkészítési módszerek összehasonlítása során az SVGS-ben azonos modellközegben alkalmazott mikrogyöngyökkel elért visszanyerési arányok (átlagosan  $93\pm 2\%$ ) és a környezetileg releváns részecskékkel mutatózó eredmények (átlagosan  $64\pm 28,7\%$ ) különbsége is rávilágít arra, hogy **csak gömb alakú részecskék alkalmazása esetén kísérletesen túl optimista visszanyerési határfok állapítható meg.** Ennek ellenére – ahogy azt a **13. táblázatban** is szemléltetem – a szakirodalomban nem elterjedt gyakorlat a változatos formájú és anyagi minőségű mikroműanyagok használata (ZIAJAHROMI ET AL., 2017; HENGSTMANN ET AL., 2018; HURLEY ET AL., 2018; WIGGIN & HOLLAND 2019; XU ET AL., 2020). A vizsgálataimban alkalmazott, környezetileg releváns mikroműanyagok az eszköz gyakorlati használhatóságáról és megbízhatóságáról biztosabb képet adnak, mintha a minősítést csak mikrogyöngyökkel végeztem volna.

**A környezetileg releváns mikroműanyagok alkalmazása mellett a fluoreszcensen jelölt mikrogyöngyök használatának is van jelentősége,** hiszen segíthetnek az adott módszer egyes erősségeit vagy gyengeségeit felderíteni. A mintában ezek a részecskék az előkészítés folyamata közben UV fényel megvilágítva szabad szemmel is megfigyelhetők, így könnyen nyomon követhetőek, segítenek a veszteséget jelentő helyek, műveletek feltárásában. Különböző módszerek gyors összehasonlítására vagy minőségbiztosításra (pl. környezeti mintában kísérősztenderdként való alkalmazás) kifejezetten alkalmasak lehetnek.

#### 4.3.2.3. Mintaelőkészítési teljesítményértékelés különböző szempontjainak összehasonlítása

Kísérleteim egyik újdonsága, hogy sztenderd modellközeggel végeztem a mintaelőkészítési módszerek határfok vizsgálatát. A korábbi kutatások során jellemzően környezeti mintákat használtak erre a célra (IMHOF ET AL., 2012; QUINN ET AL., 2017; ZIAJAHROMI ET AL., 2017; HENGSTMANN ET AL., 2018; HURLEY ET AL., 2018; VERMEIREN ET AL., 2020; XU ET AL., 2020; ld. **13. táblázat**). Ezek rendszerint szilárd minták (talaj, üledék, szennyvíziszap) voltak, amelyeket mindenféle előkezelés nélkül használtak. A mintaelőkészítési módszerek hatékonyságáról folyadék közeg alkalmazásával mindössze néhány eredmény érhető el (ZIAJAHROMI ET AL., 2017; WIGGIN & HOLLAND 2019; XU ET AL., 2020). Ezekhez jellemzően ioncserélt vizet, hulladéklerakóból származó csurgalékvizet vagy szennyvizet használtak kísérleti közegként. Mivel ezek a környezeti minták eleve tartalmazhatnak mikroműanyagokat, használatuk az eredményekben hibát (a visszanyerés túlbecslését) eredményezhet. Ezt a problémát eddig csupán Quinn és munkatársai (QUINN ET AL., 2017) kezelték, hiszen a mintaelőkészítési tesztekhez



használt üledékből előzőleg ülepítéssel elválasztották a mikroműanyagokat. A háttérszennyezésen túl további problémát jelent, hogy ezen minták fizikai, kémiai összetétele változó lehet. A vizsgálataim során alkalmazott módszer előnye a korábbi tesztekkel szemben, hogy **a mesterségesen előállított vizek használatával kiküszöböltem a kísérleti közegek reprodukálhatatlan paramétereit, illetve a bennük jelentkező környezeti mikroműanyag háttérszennyezettséget is.** Hasonló közegek használatával a jövőben megbízhatóbb, jobban összehasonlítható teszteredmények nyerhetők a mintaelőkészítés hatékonyságának vizsgálata során.

Korábbi tesztekben a visszanyerést jellemzően vizuális vizsgálattal állapították meg (HENGSTMANN ET AL., 2018; HURLEY ET AL., 2018; WIGGIN & HOLLAND, 2019; VERMEIREN, ET AL., 2020). Bár az optikai mikroszkópos (VIS) azonosítás széles körben elérhető, az anyagtípusok pontos azonosításának hiánya miatt az így nyert eredmények megbízhatatlan mértékű hibával terhelték lehetnek, ahogyan azt a 2.6.3. fejezetben bemutattam. Vizsgálataim során ezt a technikát csak UV fluoreszcens részecskék azonosítása során használtam, de ezekről tudjuk, hogy a környezetben nem fordulnak elő. A környezetileg releváns részecskékkel végzett tesztek során FT-NIR mikrospektroszkópia segítette az egyértelmű azonosítást. Az eredmények megbízhatóságához hozzájárul, hogy nem szemmel kijelölt pontokon, hanem a szűrő teljes felületén végeztem a méréseket (*imaging*).

## **ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNY:**

**V. tézis:** Kutatásom során új mintaelőkészítési eszközt és módszert dolgoztam ki, amely kis vegyszerigényű (500 cm<sup>3</sup> recikálható ZnCl<sub>2</sub>/minta), gyors és hatékony mintaelőkészítést tesz lehetővé, miközben csökkenti a mintaelőkészítés során esetlegesen jelentkező háttérszennyezést és a mintában lévő részecskék számában mutatkozó veszteségeket a minimalizált transzferlépések révén. Fluoreszcens mikrogyöngyök használata során a fejlesztett eszköz a szakirodalomban széles körben használt mintaelőkészítési módszer visszanyerési eredményeinél (átlagosan 60,3%) jelentősen nagyobb visszanyerési értékeket (átlagosan 84,9%) mutatott a nagyobb sűrűségű részecskékre is. A saját fejlesztésű módszer 1,2 g/cm<sup>3</sup> sűrűségű mikrogyöngyök átlagosan 94,5%-os visszanyerését mutatta, míg az irodalomban széles körben alkalmazott metódus átlagosan mindössze 14%-os visszanyerést eredményezett. A mintaelőkészítési rendszerbe foglalt eszköz és módszer környezeti mintákra vonatkozatható határfok jellemzőit különböző alakú (fragmentek, szálak) és anyagú (PE, PP, PET, PVC, PA), környezetileg releváns méretű (100-300 µm fragment és 1000-1500 µm szál) mikroműanyagok visszanyerésének vonatkozásában OECD szabvány alapján készült modell vizekkel minősítettem.

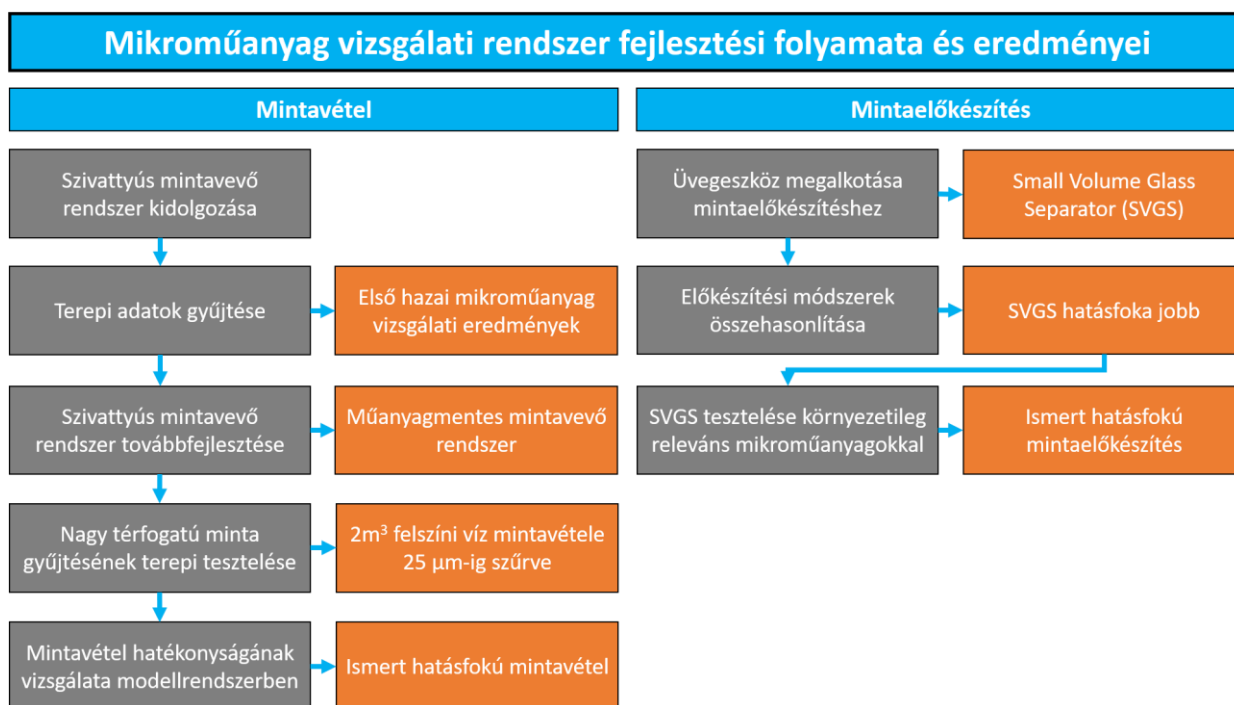
A felépített rendszer műszaki megoldása használatiminta-oltalom védettséget kapott (Berendezések elrendezése édesvizekből származó mikroműanyag hulladék minták előkészítésére, SZTNH lajstromszám: 5155). A mintaelőkészítési hatékonyság vizsgálatának módszertanát (know-how) önkéntes műnyilvántartásba vettem (SZTNH nyilvántartási szám: 008270).

MÁRI, Á., **BORDÓS, G.\***, GERGELY, SZ., BÜKI, M., HÁHN, J., PALOTAI, Z., BESENYŐ, G., SALGÓ, A., KRISZT, B., SZOBOSZLAY, S. (2021): Validation of microplastic sample preparation method for freshwater samples. *Water Research*. Közlésre elfogadva, IF: 9,130; D1, Q1

\*levelező szerző

## 5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Doktori munkám során az elvégzett kutatások kiterjedtek a mikroműanyagok környezeti elemekből (felszíni víz és üledékek) történő azonosítására, valamint a jelenleg szerteágazó, az eredmények összehasonlíthatóságát akadályozó mintavételi és mintaelőkészítési módszerek fejlesztésére, és ezeknek a műveleteknek egy egységes mikroműanyag vizsgálati rendszerbe foglalására. A módszerfejlesztés lépéseit és eredményeit a **35. ábrán** foglaltam össze.



**35. ábra:** A kutatómunka során a mikroműanyagok mintavételét és mintaelőkészítését magába foglaló vizsgálati rendszer kialakításának fontosabb fejlesztési lépései és eredményei.

Magyarországon elsőként vizsgáltam indikatív jelleggel a mikroműanyagok megjelenését a környezetben, ezek egyben Közép-Kelet-Európa első eredményei is. Mivel a nemzetközileg publikált mintavételi és mintaelőkészítési módszerek jelenleg nem egységesek, ezek fejlesztéséhez és hatásfokuk értékeléséhez is hozzájárultam vizsgálataimmal.

Magyarországi felszíni vizekben – köztük halastavak vizében – először mutattam ki mikroműanyagok jelenlétét. Részletesen meghatároztam a 100 µm és 2 mm közötti részecskék anyag típusát és pontos minta-térfogat méréssel megadtam egységnyi térfogatra vonatkoztatott darabszámukat. A mintavételek során a legkisebb szűrő pórusmérete 100 µm volt, azonban e szűrő eltömődésének lehetőségét csökkenteni kívántam 300 µm-es előszűrő alkalmazásával. A mintavétel során így különböző frakciók jöttek létre, azonban kutatásom során ezeket egyesítve vizsgáltam. A frakcionált szűrés módszerének jövőbeli alkalmazása során lehetőség nyílik az

egyek frakciók elkülönített vizsgálatára, amelyből információt nyerhetünk a vízmintákban található mikroműanyagok méreteloszlásáról.

Kutatásom során mintázott minden természetes helyszínről (tavakból, folyókból) származó minta és az összes halastó befolyó vize – amelyek természetes vízfolyásokból ágaznak – terhelt volt mikroműanyagokkal. Mindössze egy völgyzárógátas halastó elfolyó vizében nem volt kimutatható polimer részecskék jelenléte. Az eredmények jellemzően 5-25 részecske/m<sup>3</sup> tartományba esnek (átlag: 13,79 db/m<sup>3</sup>, min.: 3,52 db/m<sup>3</sup> max.: 32,05 db/m<sup>3</sup>, 13 víz minta eredményei alapján). Bár a nemzetközi publikációk adatainak egymás közötti és az eredményeimmel való pontos összehasonlítását az eltérő módszerek (pl. mintavételi stratégia, pórusátmérő, azonosítási módszer) nem teszik lehetővé, mégis látható, hogy az eredményeim a szakirodalmi adatokhoz nagyságrendileg hasonló környezeti terhelést mutatnak. Az általam leggyakrabban azonosított anyag típusok (PE; PP; PS) is összhangban vannak a korábban közölt eredményekkel.

Az üledékminták vizsgálata során megállapítható volt, hogy a nemzetközi eredményeknél nagyságrendekkel kisebb a mikroműanyagok koncentrációja, egy esetben sem haladta meg a 2 részecske/kg értéket. Az azonosított polimerek jellemzően PE és PS anyagúak voltak. Az üledék- és víz minták vonatkozásában egyaránt kimutatható, hogy a halastavi befolyó pontokon vett minták koncentrációja nagyobb, mint az elfolyó pontokon gyűjtött mintáké. Ez a jelenség az akvakultúrás rendszerekben esetleges felhalmozódást jelezhet, így ennek további vizsgálata a jövőben indokolt a befolyó és elfolyó vizek, illetve a potenciális akkumulációs pontok (üledék, bióta) vonatkozásában.

A kutatásom keretében elvégzett információgyűjtő, indikatív vizsgálatok az első hazai eredményeket szolgáltatják, azonban az egyes helyszínek közötti eltérések robusztus elemzésére vagy időbeli változások követésére nem alkalmasak. Ezen információk gyűjtéséhez a mikroműanyagok összetettebb monitoring rendszerét kell megalkotni és bevezetni, hiszen ezek az eredmények az ökológiai és humán-egészségügyi kockázati modellek megbízható expozíciós adataiként szükségesszerűek lesznek a jövőben. Ezzel kapcsolatosan Magyarország vízgyűjtő-gazdálkodási tervének második felülvizsgálata, VGT-2021 vitaanyaga, így fogalmaz: „A korábbinál jelentősebb szerepet kell kapnia a vízügyi kutatások terén a veszélyes anyagokkal, különösen a mikroszennyezőkkel (gyógyszermaradványok, mikroműanyagok) kapcsolatos kutatási témáknak. A környezetben könnyen terjedő mikroszennyezők, mikro -és nanoplasztik részecskék veszélyt jelentenek a vízi és a szárazföldi élőlényekre, az idő múlásával az élő szervezetekben akkumulálódnak és a táplálékláncon keresztül az emberi egészséget is fenyegetik” (HTTP 7).

A monitoring rendszerek felállítása egységes módszerek hiányában nem lehetséges, így munkám fontos célja és eredménye a mintavételi és mintaelőkészítési módszerek fejlesztése, azok hatásfokának értékelése. Munkám során olyan paramétereket, eszközöket, módszereket terveztem, hoztam létre és alkalmaztam, amelyek megkönnyítik az édesvízi mintavételi és mintaelőkészítési műveletek reprodukálhatóságát, ezzel utat nyitva az egységesítés, a szabványosítás felé.

Az első hazai mikroműanyag mérésekhez kialakítottam egy szivattyúzáson és frakcionált szűrésen alapuló mintavételi rendszert. Ez a módszer a szakirodalomban jelenleg kevésbé elterjedt a planktonhálós mintázáshoz képest, azonban számos előnnyel rendelkezik, különösen a hazai, sekély, nagy szervesanyag-tartalmú vizeken. A planktonhálóba méretkorlát nélkül jutnak be a víz felszínén lebegő anyagok, míg a szivattyúhoz kapcsolódó tömlő lábszelepén elhelyezett 2 mm-es előszűrés révén a nagyobb növényi részek nem kerülnek a mintába, így a mintaelőkészítés egyszerűbben végezhető, kevesebb a veszteség az esetlegesen növényi részekre tapadó mikroműanyagok miatt. A szűrők pórusátmérője változtatható és a planktonhálóénál kisebb, akár 25 mikrométerig is csökkenthető. Ez fontos szempont, hiszen a kisebb részecskék nagyobb környezeti számosságára több tanulmány is felhívja a figyelmet. A két módszer jobb összehasonlítása érdekében javasolható azok egyidejű, azonos körülmények között történő alkalmazása során vett minták elemzése a jövőben.

A szivattyún alapuló eszköz kompakt, könnyen alkalmazható, használatához nem feltétel vízi jármű vagy híd igénybevétele, ami monitoring program tervezésekor fontos gyakorlati szempont. További előnyt jelentenek a könnyen lezárható szűrőházak, amelyek lehetővé teszik a minta egyszerű szállítását és nem igénylik a terepen való kétes kimenetelű tisztítást két mintavétel között. A szivattyús rendszerben a planktonhálóval ellentétben a mintázott víztérfogat 0,1 L pontossággal mérhető, így a módszer jól reprodukálható, az eredmények megbízhatóbbak, összehasonlíthatóbbak. A planktonháló vontatásánál a térfogatmérés az áramlásmérő által rögzített megtett úthossz és a vízbe merülő háló szájnyílásának keresztmetszetéből számolható. A legkisebb hullámmérés is több centiméteres eltérést okozhat a merülésben, így a térfogat adat jelentős hibát tartalmazhat. A terepi tapasztalatok alapján a rendszert továbbfejlesztettem, kiküszöböltem a műanyag alkatrészeket (tömlő, szűrőház), a használatot egyszerűsítő kiegészítőket terveztem és alkalmaztam. Megvizsgáltam, hogy különböző trofitású magyarországi felszíni vizeken univerzálisan milyen szűrő kapcsolási beállításokkal lehet nagy mennyiségű mintát (legalább 1-2 m<sup>3</sup>) venni minél kisebb pórusátmérő mellett. Ennek érdekében eltérő szűrőkapcsolási beállításokat különböző víztípusokon teszteltem és mértem a maximálisan szűrhető vízmennyiséget, illetve két percenként rögzített térfogatadatokból a térfogatáramok számításával és grafikus ábrázolásával jellemeztem az egyes szűrőbeállítások eltömődését. A mérések alapján elmondható, hogy az 50 és 25 µm pórusú szűrőkkel ideális eredmény volt elérhető minden

víz típuson, jellemzően  $2 \text{ m}^3$  víz szűrésére is alkalmasnak bizonyult a rendszer. A térfogatáram-mérések tovább fejleszthetők és egyszerűsíthetők, amennyiben a mintavevő rendszerbe impulzusadós vízóra kerül beépítésre. Az ilyen felépítésű mérőeszköz minden átfolytatott egész liter vízmennyiség után elektromos impulzust ad, amely a hozzá kapcsolt, digitális adatrögzítő eszközzel az eltelt idő függvényében rögzíthető, így a térfogatáram csökkenésére vonatkozó adatok közvetlenül kinyerhetők. A kézi adatbevitel időigénye, az esetleges gépelési hibák így jelentősen csökkenthetők.

A nagy mennyiségű minta  $25 \text{ }\mu\text{m}$ -ig történő szűrése nagy előrelépés a nemzetközi mikroműanyag-kutatásban, hiszen korábban ekkora mennyiségű mintát csak  $100\text{-}300 \text{ }\mu\text{m}$ -ig szűrtek. Módszeremmel mód nyílik a szakirodalomból megismerhető mikroműanyag szűrési tartománynál akár egy nagyságrenddel kisebb mérettartományból történő mintázásra. További fejlesztési irány lehet a még kisebb, akár  $10 \text{ }\mu\text{m}$ -es pórusméretű szűrők alkalmazása, azonban hazai mezotróf-hipertróf vizeken ilyen szűrőkön történő nagy víztérfogat átfolytatásához a szűrőfelület növelése, vagy a szűrőbetétek fordított áramlású, mintavétel közben végzett szakaszos visszamosásának megvalósítása szükséges. A szűrőrendszer ilyen irányú fejlesztése nem csak felszíni vizek szempontjából fontos, de lehetőséget jelent a környezeti mikroműanyag terhelés egyik forrásainak, a szennyvíztisztítók vizsgálatára is.

A mintavevő berendezés egyik fontos tulajdonsága, hogy nagy mennyiségű mintát gyűjtsön minél kisebb pórusú szűrőfelületen. Ez azonban még nem szolgáltat információt arra vonatkozóan, hogy a környezetben ténylegesen jelenlévő mikroműanyag koncentrációt a minta megfelelően reprezentálja-e. Ennek érdekében a mintavevő eszköz és a teljes mintavételi folyamat mikroműanyag-visszanyerési hatásfokát üzemi méretű modellrendszerben teszteltem, a terepen legjobb térfogat adatokat mutató  $50\text{-}25 \text{ }\mu\text{m}$ -es szűrőbetétek vizsgálatával. A kísérleteket nagy vízmennyiséget ( $2,4 \text{ m}^3$ ) befogadó acél tartályban végeztem. Több óvintézkedést tettem a vizsgálati lépések során a háttérszennyezés elkerülésére, mivel környezetileg releváns, kis koncentrációban ( $100 \text{ db/m}^3$ ) használtam referencia mikroműanyagokat. A vizsgálatokhoz nem pusztán a kereskedelmi forgalomban elérhető, szabályos alakú mikrogyöngyöket alkalmaztam, hanem más, a környezetben gyakran előforduló szabálytalan alakú részecskéket (fragmenteket, szálakat) előállítottam és a vizsgálatba vontam. A fragmentek kriogén őrlése és rostálása lehetővé tette sztenderd mérettartományú frakciók létrehozását, melyek jövőbeli vizsgálatok referencia anyagaként is használhatók.

A mintavétel hatásfokát az üzemi méretű modellkísérletben két mélységben (felszín, vízoszlop közép), különböző keverési beállítások (folyamatos, periodikus, keverés nélküli) mellett mértem. A felszíni mintavétel minden esetben hatékonyabbnak bizonyult, mint a mélyebb rétegből végzett mintagyűjtés. Ezt az eredményt azonos helyen és időben, de különböző mélységben

gyűjtött felszíni víz minták vizsgálatával érdemes lenne a jövőben terepi körülmények között is összehasonlítani, validálni. A tartály szakaszos keverésével folyóvizeket, míg a keverés nélküli ismétlésekkel tavakat kívántam jellemezni. A két beállítás között jelentős különbség nem mutatkozott, 5-10%-os átlagos visszanyerést lehetett mérni. A mintavétel közben végzett folyamatos keveréssel környezeti szempontból nem releváns, túl ideális körülményeket teremtettem, azonban e beállítást az eszköz minél homogénebb rendszerben való tesztelésére szántam. Az eredmények jelzik ennek sikerét, hiszen itt mutatkoztak a legnagyobb visszanyerések, átlagosan a részecskék 31,4%-a volt visszanyerhető. Eredményeim arra utalnak, hogy a valós környezeti koncentrációk akár 3-10-szeresei is lehetnek a mérhető értékeknek, ennek megerősítése további vizsgálatokat igényel. E vizsgálatok során törekedni kell a különböző víztesteket minél jobban reprezentáló áramlási körülmények szimulálására alkalmas modellrendszer megalkotására is.

A modellrendszerben végzett mintavétel eredményei a kisebb sűrűségű anyagok nagyobb visszanyerési tendenciájára utalnak, azonban a PP visszanyerési adatai nem illeszkednek ebbe a sorba. A PP veszteségek feltárása érdekében a jövőben további vizsgálatok végzése szükséges. Amennyiben a részecskék alakját is figyelembe vesszük a visszanyerési adatok értékelésénél, elmondható, hogy a mikrogyöngyök a szálaknál és a fragmenteknél nagyobb mértékben azonosíthatók. Ezek az adatok igazolják azt a feltételezést, miszerint csak mikrogyöngyök használata túl optimális szakirodalmi visszanyerési eredményekhez vezethet. Ennek értelmében a mintavevő eszközök környezeti teljesítményének értékelése érdekében fontos a további, környezetileg releváns referenciaanyagok (fragmentek, szálak) használata is. Szálak használata esetén további fejlesztési irány lehet a műszálas ruhák háztartási mosási ciklusaiból eredő szálakat méretét, alakját reprezentáló referenciaanyagokkal végzett hatásfok vizsgálatok elvégzése. A referenciaanyagok környezeti relevanciáját alakjuktól függetlenül tovább növelheti felhasználásuk előtti, felszíni vízben történő inkubációjuk a biofilm kialakulása érdekében, amely hatással lehet a részecskék hidrofíl tulajdonságaira.

A mintavételi módszerek hatásfok értékeléséről alig érhető el nemzetközi publikáció. Az eddig végzett tesztek során az alkalmazott közeg teljes mennyiségét szűrték, így ez nem felel meg egy valós mintavételnek, így csupán az eszközben elvesző részecskék arányára lehet következtetni, a mintavételi módszer egészének teljesítményére nem. Vizsgálataim során elsőként gyűjtöttem információt frakcionált szűrőrendszer teljes mintavételi folyamatának hatékonyságáról. Ennek érdekében a mintavételi folyamat minősítéséhez a tartályba töltött víznek csak egy részét szűrtem, a tartályban beállított és a szűrés után a mintában mért koncentráció arányaként jellemeztem a hatásfokot. A veszteség jobb megértése érdekében a mintavevő eszközt külön tesztekben minősítettem. Ennek során a fluoreszcens mikrogyöngyökkel végzett kiegészítő

mérések bebizonyították, hogy a mintavevő eszközben jelentkező veszteség elhanyagolható. Ez arra utal, hogy a mintavételi tesztek során az általam mért visszanyerési adatok nem az eszközben, hanem a különböző kísérleti beállításokban mutatkozó veszteségre vonatkoznak, azokat jellemezték.

A mintavétel hatásfokának ismerete egy lépéssel közelebb visz a pontosabb mikroműanyag eredmények méréséhez, azonban a mintaelőkészítési lépések során is veszteségek merülhetnek fel. Ebből kifolyólag fontos e lépések hatásfokát is vizsgálni, illetve olyan jól körülírható paramétereket, eszközöket választani, amelyek megkönnyítik a módszer reprodukálhatóságát. Kutatásom során megállapítottam, hogy számos eltérő eszközt, de leggyakrabban egyszerű, egymástól külön álló laboratóriumi üvegeszközöket használnak a mintaelőkészítéshez. Az ilyen eszközökkel megalkotott előkészítési folyamat számos hátránnyal rendelkezik, a mintaelőkészítés során sok mintatranszfer lépés történik, amelyek mindegyiket a minták elszennyeződéséhez, vagy a vizsgálni kívánt részecskék részleges elvesztéséhez vezethet. A mintaelőkészítés fejlesztése érdekében megalkottam egy kis térfogatú, üvegből készült elválasztóeszközt (SVGS). A kis térfogat lehetővé teszi a nagy sűrűségű oldatok költséghatékony használatát, így a nagyobb sűrűségű mikroműanyagok visszanyerése javítható. A rendszer zárt, az előkészítés során alkalmazandó mintatranszfer minimalizált a veszteségek és szennyezések minél jobb kiküszöbölése érdekében. Az eszközzel végzendő műveletsorrend részletes módszerleírását is megalkottam, az így létre jövő mintaelőkészítési eljárást fluoreszcens mikrogöngyök és szabványos modelloldatok használatával az irodalomban elterjedt előkészítési módszerrel hasonlítottam össze.

A tesztekhez nemzetközi szabványok alapján előállított, referencia műanyagokkal mesterségesen adalékolt vizeket használtam. Ezzel kiküszöböltem a környezeti minta eredetű háttérszennyezéseket, illetve a fizikai és kémiai inhomogenitást. Fluoreszcens mikrogöngyökkel öt ismétlésben végzett mérések alapján elmondható, hogy a Masura és munkatársai által leírt módszer (MASURA ET AL., 2015) átlagos visszanyerési 45-70% közöttiek, míg az SVGS használatával 81-93%-os visszanyerés mérhető. A nagyobb, 300-355 µm méretű részecskék nagyobb visszanyerést mutattak mindkét módszer esetében (átlagosan 92,5%-ot). Az anyagsűrűség visszanyerésre gyakorolt hatása egyértelműen kimutatható volt, az SVGS-sel a nagyobb sűrűségű anyagok is jól visszanyerhetőek voltak, míg a szakirodalmi módszerrel azok jelentős része elveszett. A jövőben a kísérleti beállítások további pontosításához, környezeti relevanciájuk növeléséhez vezethet, ha a vizsgálatokat olyan felszíni vízminták alkalmazásával is elvégezzük, amelyek a mérni kívánt mikroműanyag mérettartomány alatti pórusméretű szűrővel szűrték, így a vizsgálat szempontjából mikroműanyag mentesnek tekinthetők.



Az SVGS nagyobb visszanyerési értékei alapján jó előkészítési módszerek bizonyult, teljesítményéről környezetileg releváns referencia mikroműanyagok (szálak, fragmentek) használatával is meggyőződtem. A különböző anyagok átlagos visszanyerése  $64 \pm 28,7\%$  volt. Az anyagsűrűség visszanyerésre gyakorolt hatása nem volt kimutatható, azonban a mintavétel értékelésénél tapasztaltakhoz hasonlóan itt is megállapítottam a különböző alakú részecskék adatai alapján, hogy csak mikrogyöngyök használata túlzó, felülbecsült eredményekhez vezet. Ennek ellenére a környezetileg releváns mikroműanyagok alkalmazása mellett a fluoreszcensen jelölt mikrogyöngyök használatának is van jelentősége, hiszen segíthetnek az adott módszer egyes erősségeit vagy gyengeségeit felderíteni, minősíteni. A mintában ezek a részecskék az előkészítés folyamata közben UV fényel megvilágítva szabad szemmel is megfigyelhetők, így könnyen nyomon követhetőek, segítenek a veszteséget jelentő pontok, műveletek feltárásában. Különböző módszerek gyors összehasonlítására vagy minőségbiztosításra (pl. környezeti mintában kísérőszterdtként való alkalmazás) kifejezetten alkalmasak lehetnek.

A fentebb említett javaslatok irányába mutató kutatások az elmúlt pár évben körvonalazódnak. A téma terület további hatékony fejlődéséhez összefoglalva az alábbi lépésekre van szükség:

- mintavételi, mintaelőkészítési és vizsgálati módszerek határfokának további részletes megismerése, validációja,
- a különböző módszerek alkalmazhatósági, költséghatékonysági és határfok paramétereit alapján egységesített, szabványosított eljárások megalkotása,
- egységesített módszerekkel végzett átfogó monitoring programok a környezeti koncentrációk, a mikroműanyag-terhelés forrásainak (pl. szennyvíz), valamint a terhelés környezeti sorsának (pl. kiülepedés) részletesebb megismerése érdekében,
- a humán expozíciós utak (pl. ivóvíz, palackozott víz, élelmiszerek, levegőminták) azonosítása
- a mikroműanyagok potenciális káros hatásainak ökotoxikológiai, humán egészségügyi vizsgálata és komplex kockázatbecslési modellek megalkotása.
- a társadalmi, gyártói és forgalmazói szemléletformálás a megelőzés (anyagfelhasználás- és hulladékcsökkentés) érdekében, valamint hatékony hulladékkezelési rendszerek fejlesztése és alkalmazása.

## 6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK, TÉZISEK

### I. tézis

Magyarországi felszíni vizekben, köztük halastavak vizében frakcionált szűrési mintavételt alkalmazva először mutattam ki mikroműanyagok jelenlétét 0,1-2 mm közötti mérettartományban, megállapítva, hogy átlagos koncentrációjuk 21,5 db/ m<sup>3</sup> (3,52-32,05 db/m<sup>3</sup> tartományban). Nátrium-klorid oldatos elválasztást követően részletesen meghatároztam a szemcsék anyag típusát és megállapítottam, hogy a legnagyobb mennyiségben, illetve a leggyakrabban előforduló anyagok a polipropilén és a polietilén.

### II. tézis

Mederüledékek indikatív vizsgálata során nátrium-klorid oldatos elválasztást követően meghatároztam a mikroműanyagok darabszámát és pontos anyag típusát. Megállapítottam, hogy a hazai akvakultúrás rendszerek és természetes felszíni vizek (tavak, folyók) üledékében egyéb nemzetközi eredményekhez képest jelentősen kisebb mikroműanyag koncentráció mutatható ki, átlagosan 0,37 részecske/kg értékben (0,46-1,62 részecske/kg tartományban), a melyek között leggyakrabban a polipropilén anyagúak fordulnak elő.

### III. tézis

Műanyagmentes, univerzálisan alkalmazható mintavevő eszköz konstrukciót hoztam létre felszíni vizek mikroműanyag tartalmának meghatározásához, úgy, hogy a rugalmas elemek gumiból, míg a szűrők és szűrőházak rozsdamentes acélból készültek. Az eszközt különböző víztípusokon tesztelve megállapítottam, hogy szűrők sorba kapcsolásával nagy mennyiségű minta (akár 2 m<sup>3</sup>) szűrhető akár kis pórusátmérőjű (25 µm) szűrőn szárazföldi felszíni vizekből is, ami a nemzetközi mikroműanyag-kutatásban jelentős előrelépés, hiszen nagy víztérfogatot (1-2 m<sup>3</sup>) eddig csak nagyobb pórusméretű (100-250 µm) szűrőn tudtak szűrni, míg kis pórusú szűrőn (32-50) csak kevés minta (12-20 L) volt áteresztendő.

### IV. tézis

Elsőként gyűjtöttem információt frakcionált szűrőrendszer teljes mintavételi folyamatának hatékonyságáról különböző alakú, anyagú és méretű, környezetileg releváns koncentrációban alkalmazott mikroműanyagok visszanyerésének mérésével. Megállapítottam, hogy a kísérleti beállításokban a felszínközeli mintavétel minden esetben nagyobb hatásfokú. Eredményeim rámutatnak arra, hogy a csak mikrogönggyökkel végzett tesztek során mért adatok túlzó

detektálási határfokot feltételeznek a környezetileg releváns alakú és méretű mikroműanyagokra nézve.

## **V. tézis**

Kutatásom során új mintaelőkészítési eszközt és módszert dolgoztam ki, amely kis vegyszerigényű ( $500\text{ cm}^3$  recikálható  $\text{ZnCl}_2$ /minta), gyors és hatékony mintaelőkészítést tesz lehetővé, miközben csökkenti a mintaelőkészítés során esetlegesen jelentkező háttérszennyezést és a mintában lévő részecskék számában mutatkozó veszteségeket a minimalizált transzferlépések révén. Fluoreszcens mikrogöngyök használata során a fejlesztett eszköz a szakirodalomban széles körben használt mintaelőkészítési módszer visszanyerési eredményeinél (átlagosan 60,3%) jelentősen nagyobb visszanyerési értékeket (átlagosan 84,9%) mutatott a nagyobb sűrűségű részecskékre is. A saját fejlesztésű módszer  $1,2\text{ g/cm}^3$  sűrűségű mikrogöngyök átlagosan 94,5%-os visszanyerését mutatta, míg az irodalomban széles körben alkalmazott metódus átlagosan mindössze 14%-os visszanyerést eredményezett. A mintaelőkészítési rendszerbe foglalt eszköz és módszer környezeti mintákra vonatkozatható határfok jellemzőit különböző alakú (fragmentek, szálak) és anyagú (PE, PP, PET, PVC, PA), környezetileg releváns méretű ( $100\text{-}300\text{ }\mu\text{m}$  fragment és  $1000\text{-}1500\text{ }\mu\text{m}$  szál) mikroműanyagok visszanyerésének vonatkozásában OECD szabvány alapján készült modell vizekkel minősítettem.

## 7. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori kutatásom során célom volt felszíni víz és üledék minták gyűjtése és vizsgálata természetes vizekben és halastavakban, valamint a mintavételi és mintaelőkészítési módszerek fejlesztése és hatékonyságuk tesztelése. Az elmúlt évtizedben a mikroműanyagok kutatása dinamikusan fejlődik, azonban környezeti megjelenésükről közép-kelet-európai és magyarországi eredmények eddig nem álltak rendelkezésre. Természetes felszíni vizekből és halastavakból gyűjtött 13 vízminta és 12 üledékminta alapján megállapítottam, hogy a mikroműanyagok a vízminták 92%-ban, míg az üledékminták 75%-ban megjelentek. A vízmintákban jellemzően 13,79 részecske (3,52-32,05 db tartományban) volt azonosítható 1 m<sup>3</sup> vízben a 100 µm és 2 mm közötti frakcióban. A víz- és üledékmintákban a polipropilén dominanciája volt megfigyelhető, de előbbieken további jellemző anyag volt a polietilén és polisztirol, míg a pozitív üledékmintákban a második leggyakoribb a poliészter volt.

Vizsgálataim során olyan kaszkád szűrőrendszert fejlesztettem, amely műanyagmentes és precízen méri a mintázott térfogatot. Ezzel a rendszerrel akár 2 m<sup>3</sup> felszíni vízminta is szűrhető 25 µm-es alsó határig, erről különböző tulajdonságú tavakon és folyókon végzett tesztekkel győződtem meg. A korábbi kutatásokban közölt adatok nem összehasonlíthatóak és nem minden esetben megbízhatóak az eltérő mintázási és vizsgálati módszerek miatt. A megbízható adatok gyűjtése érdekében a mintavevő rendszer teljesítményét üzemi méretű modellrendszerben vizsgáltam mikrogyöngyökkel és környezetileg releváns mikroműanyagokkal (fragmentek, szálak) egyaránt. A különböző mélységben végzett mintázások alapján a felszíni mintavétel minden esetben hatékonyabbnak bizonyult. A legjobb eredmények a részecskék 31,4%-os átlagos visszanyerését mutatják. Ez az érték arra utal, hogy a valós környezeti koncentráció többszöröse is lehet a mért eredményeknek. A részecskék alakja egyértelműen befolyásolja a visszanyerést. Megállapítottam, hogy az egyszerű beszerzésük miatt széles körben használt gömb alakú mikroműanyagok visszanyerése nagyobb, mint a környezetileg relevánsabb fragmenteké és szálaké. Ezekből az eredményekből arra lehet következtetni, hogy pusztán mikrogyöngyökkel nem minősíthető megbízhatóan egy módszer teljesítménye. További újdonság kutatásomban, hogy a teljes mintavételi folyamatot és az eszköz visszanyerési hatékonyságát többlépcsős eljárásban minősítettem. Az eredmények arra utalnak, hogy a mintavételi folyamat során mért visszanyerési adatok nem az eszközben, hanem a különböző kísérleti beállításokban mutatkozó veszteségre vonatkoznak.

A tényleges környezeti koncentrációk és a mérési eredmények közötti összefüggés jobb megismeréséhez a mintaelőkészítési módszerek hatékonyságát is vizsgálni kell. Vizes közegben végzett tesztekre vonatkozó nemzetközi eredmények alig érhetők el, így a kutatásom során

megalkotott költséghatékony és háttérszennyezés lehetőségét csökkentő elválasztó eszköz (SVGS) hatásfokát is teszteltem. Jelentős újítás, hogy a tesztek során nemzetközi szabványok alapján összeállított mesterséges vizeket használtam. Ezzel a lépéssel a környezeti minták használatából eredő mikroműanyag háttérszennyezés, a fizikai és kémiai inhomogenitás kiküszöbölhető, így megbízhatóbb adatok mérhetők. Fluoreszcens mikrogyöngyök visszanyerési hatásfokát vizsgálva megállapítottam, hogy korábbi publikációkban gyakran alkalmazott módszerrel összehasonlítva az SVGS-el a különböző sűrűségű részecskék átlagosan 15-84%-kal hatékonyabban nyerhetők vissza. A kifejlesztett mintaelőkészítési módszer hatékonyságáról környezetileg releváns mikroműanyagokkal is meggyőződtem. A visszanyerések jelentősen kisebbek (átlagosan 64%), mint a mikrogyöngyökkel mért adatok, így a mintavételhez hasonlóan a mintaelőkészítés kapcsán is érvényes, hogy a csak gömb alakú részecskékkel nyert teljesítményjellemezők környezeti szempontból nem relevánsak. A jövőben a kísérleti beállítások környezeti realitásának növeléséhez vezethet, ha a vizsgálatokat a mérni kívánt mikroműanyag tartomány alatti méretre szűrt felszíni vízminták alkalmazásával végezzük.

A nemzetközi szinten is publikált kutatási eredményeim és javaslataim jelentősen kiegészítik és így hozzájárulnak a tématerület napjainkban is zajló, folyamatos fejlődéséhez. Munkám nem csak új információkat szolgáltat a mikroműanyagok környezeti előfordulásáról, hanem a mintavételi és a mintaelőkészítési eljárások fejlesztésével, azok környezeti szempontú hatékonyság vizsgálatával előmozdíthatja, gyorsíthatja a módszerek egységesítését, szabványosítását.

## 8. ENGLISH SUMMARY

In the last decade the field of microplastic research is dynamically expanding, but their abundance in Central and Eastern European region and thus in Hungary have not been investigated yet. The aim of my research was to collect and analyse surface water and sediment samples from natural waters and fish ponds. Improvement and validation of sampling and sample preparation methods was also targeted. In this study, microplastics have been detected in 92% of the 13 water samples and in 75% of the 12 sediment samples. Water samples contained in average 13.79 particles (ranging between 3.52-30.05 particles) per cubic meter in the 100-2000  $\mu\text{m}$  fraction. In water samples the most abundant polymer type was polypropylene, but polyethylene and polystyrene were characteristic as well. In sediment samples, beyond polypropylene, polyester was commonly detected.

During my research I have developed a cascade filtration system that is free of plastic and records the sample volume precisely. This system is capable of filtration of 2  $\text{m}^3$  of surface water down to 25  $\mu\text{m}$ , based on the experiences collected on lakes and rivers with different characteristics. Previous research data in the field of microplastics are hardly comparable due to the lack of standardised methods of sampling and analysis. To improve data quality, recovery efficiency of the sampling system was validated in controlled test environment with the use of fluorescently tagged microspheres and environmentally relevant microplastics (fragments, fibres). Sampling in different water layers showed, that surface sampling is the most efficient. Highest recovery values (31.4%) show the significant loss of particles during sampling and indicates, that real environmental concentration might be higher, than the reported values. It was highlighted, that recoveries are strongly affected by particle shape. Widely used and easy to procure microspheres are recovered better, than environmentally more relevant fragments and fibres. Based on these finding it can be concluded, that recovery is not sufficiently measurable solely with microspheres. Further novelty in my study, that not only the recovery of the equipment itself, but the whole sampling process has been investigated. Results indicate, that particle loss during sampling is occurring in the tank due to the different experimental setups and not because of the losses occurring in the equipment.

To better understand the connection between real environmental concentration and analysis results, it is necessary to validate the sample preparation process as well. There is a huge lack in the literature of such tests, especially those that are conducted in water medium, so it was necessary to validate sample preparation efficiency with the SVGS, an equipment that reduces background contamination and enhances cost efficient density separation. It was also a novelty, that I applied artificial water solutions based on international standards to prevent background pollution and

alteration in physical and chemical properties of the environmental samples, that are often used during sample preparation validation. Based on the recoveries of fluorescently tagged microspheres, the SVGS provides 15-84% higher recoveries, than that of the other method commonly applied in the literature. The SVGS was validated also with the use of environmentally relevant particles and it was clarified that the recovery of non-spherical particles is much lower (64%) than the recoveries of microspheres. This is the same situation, as it was experienced during sampling, highlighting that only microspheres are not sufficient for sample preparation validation.

The results of my research are significantly facilitating the development of the research field of microplastics. This work is not only providing information on the state of the environment, but also contributing with the environmentally relevant aspects of validation to the so emerging standardisation issues of microplastic sampling and sample preparation.

## 1. SZ. MELLÉKLET: IRODALOMJEGYZÉK

- ANDRADY, A. L. (2011): Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62 (8) 1596-1605. p. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- BALL, H., CROSS, R., GROVE, E., HORTON, A., JOHNSON, A., JÜRGENS, M., READ, D., SVENDSEN, C. (2019): Sink To River – River To Tap. A Review of Potential Risks From Nanoparticles and Microplastics. UK Water Industry Research Limited. Report Ref. No. 19/EQ/01/18. London. 64. p.
- BANNICK, C. G., SZEWCZYK, R., RICKING, M., SCHNIEGLER, S., BARTHEL, A. K., ALTMANN, K., EISENTRAUT, P., BRAUN, U. (2018). Development and testing of a fractionated filtration for sampling of microplastics in water. *Water Research*. 149, 650-658. p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.045>
- BARNES, D. K. A., GALGANI, F., THOMPSON, R. C., BARLAZ, M. (2009): Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of The Royal Society B Biological Sciences*, 364 (1526), 1-14. p. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- BOWLEY, J., BAKER-AUSTIN, C., PORTER, A., HARTNELL, R., LEWIS, C. (2021): Oceanic Hitchhikers – Assessing Pathogen Risks from Marine Microplastic. *Trends in Microbiology*, 29 (2), 107-116. p. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2020.06.011>.
- BROWNE, M. A., GALLOWAY, T. S., THOMPSON, R. C. (2010): Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines. *Environmental Science & Technology*, 44 (9), 3404–3409. p. <https://doi.org/10.1021/es903784e>
- BROWNE, M. A., CRUMP, P., NIVEN, S. J., TEUTEN, E., TONKIN, A., GALLOWAY, T. S., THOMPSON, R. C. (2011): Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environmental Science & Technology*, 45 (21), 9175-9179. p. <https://doi.org/10.1021/es201811s>
- CARON, A.G.M., THOMAS, C.R., BERRY, K.L.E., MOTTI, C.A., ARIEL, E., BRODIE, J.E. (2018): Ingestion of microplastic debris by green sea turtles (*Chelonia mydas*) in the Great Barrier Reef: Validation of a sequential extraction protocol. *Marine Pollution Bulletin* 127, 743–751. p. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.062>
- CARPENTER, E. J., SMITH, K. L. (1972). Plastics on the Sargasso sea surface. *Science*, 175 (4027), 1240–1241. p. <https://doi.org/10.1126/science.175.4027.1240>
- CARR, S. A., LIU, J., TESORO, A. G. (2016): Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research*, 91, 174–182. p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>
- CHEN, G., FENG, Q., WANG, J. (2020): Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. *Science of the Total Environment*, 703, 135504. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135504>
- CHEN, L., LING, F., BAKKER, G., LIU, W.T., MEDEMA, G., VAN DER MEER, W., LIU, G. (2020): Assessing the transition effects in a drinking water distribution system caused by changing supply water quality: an indirect approach by characterizing suspended solids. *Water Research*. 168, 115159. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115159>
- CHEN, Y., WEN, D., PEI, J., FEI, Y., OUYANG, D., ZHANG, H., & LUO, Y. (2020): Identification and quantification of microplastics using Fourier-transform infrared spectroscopy: Current status and future prospects. *Current Opinion in Environmental Science and Health*, 18, 14–19. p. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.05.004>
- CLAESSENS, M., VAN CAUWENBERGHE, L., VANDEGEHUCHTE, M.B., JANSSEN, C.R. (2013): New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin* 70, 227–233.p. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>
- COLE, M., WEBB, H., LINDEQUE, P.K., FILEMAN, E.S., HALSBAND, C., GALLOWAY, T.S. (2014): Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Scientific Reports*. 4, 1–8. p. <https://doi.org/10.1038/srep04528>
- COLE, M. (2016): A novel method for preparing microplastic fibers. *Scientific Reports*. 6, 1–7. p. <https://doi.org/10.1038/srep34519>



- COPPOCK, R. L., COLE, M., LINDEQUE, P. K., QUEIR, A. M., GALLOWAY, T. S. (2017): A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments. *Environmental Pollution*, 230, 829-837. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.017>
- COVERNTON, G.A., PEARCE, C.M., GURNEY-SMITH, H.J., CHASTAIN, S.G., ROSS, P.S., DOWER, J.F., DUDAS, S.E. (2019): Size and shape matter: A preliminary analysis of microplastic sampling technique in seawater studies with implications for ecological risk assessment. *Science of the Total Environment*. 667, 124–132. p. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.346>
- CRAWFORD, C. B., QUINN, B. (2017): Microplastic collection techniques. *Microplastic Pollutants*, 179–202. p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809406-8.00008-6>
- DEHAUT, A., CASSONE, A.L., FRÈRE, L., HERMABESSIERE, L., HIMBER, C., RINNERT, E., RIVIÈRE, G., LAMBERT, C., SOUDANT, P., HUVET, A., DUFLOS, G., PAUL-PONT, I. (2016): Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environmental Pollution* 215, 223–233. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.018>
- DI, M., WANG, J. (2018): Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China. *Science of the Total Environment*. 616–617, 1620–1627. p. <https://doi.org/doi:10.1016/j.scitotenv.2017.10.150>
- DING, L., MAO, R. FAN, GUO, X., YANG, X., ZHANG, Q., YANG, C. (2019): Microplastics in surface waters and sediments of the Wei River, in the northwest of China. *Science of the Total Environment*. 667, 427–434. p. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.332>
- DRIS, R., GASPERI, J., ROCHER, V., SAAD, M., RENAULT, N., TASSIN, B. (2015): Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris, *Environmental Chemistry*. 12 (5), 592-599. p. <https://doi.org/10.1071/EN14167>
- DÜMICHEN, E., EISENTRAUT, P., GERHARD, C., BARTHEL, A., SENZ, R., BRAUN, U. (2017): Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. *Chemosphere*, 174, 572–584. p. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.010>
- EFSA (2016): Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *EFSA Journal*, 14 (6). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4501>
- ESTAHBANATI, S., FAHRENFELD, N.L. (2016): Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. *Chemosphere*, 162. 277-284. p. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.083>
- FAURE, F., DEMARS, C., WIESER, O., KUNZ, M., FELIPPE DE ALENCASTRO, L. (2015): Plastic pollution in Swiss surface waters: nature and concentrations, interaction with pollutants. *Environmental Chemistry*, 12 (5), 527-538. p. <https://doi.org/10.1071/EN14218>
- FISCHER, E. K., PAGLIALONGA, L., CZECH, E., TAMMINGA, M. (2016): Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments: A case study on Lake Bolsena and Lake Chiusi (central Italy). *Environmental Pollution*, 213 648-657. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.012>
- FREHLAND, S., KAEGI, R., HUFENUS, R., MITRANO, D.M. (2020): Long-term assessment of nanoplastic particle and microplastic fiber flux through a pilot wastewater treatment plant using metal-doped plastics. *Water Research*. 182, 115860. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115860>
- FRIAS, J.P.G.L., NASH, R. 2019. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin*, 138, 145-147. p. <https://doi:10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>.
- FUNCK, M., YILDIRIM, A., NICKEL, C., SCHRAM, J., SCHMIDT, T. C., TUERK, J. (2020): Identification of microplastics in wastewater after cascade filtration using Pyrolysis-GC–MS. *MethodsX*, 7. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.100778>
- GESAMP (2015): Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment (Kershaw, P. J., ed.). (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP No. 90, 96 p.

- GESAMP (2016): Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part two of a global assessment (Kershaw, P.J., and Rochman, C.M., eds). (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP No. 93, 220 p.
- GIGAULT, J., HALLE, A. T., BAUDRIMONT, M., PASCAL, P.-Y., GAUFFRE, F., PHI T.-L. (2018): Current opinion: What is a nanoplastic? *Environmental Pollution*, 235, 1030–1034. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.024>
- HENGSTMANN, E., TAMMINGA, M., VOM BRUCH, C., FISCHER, E. K. (2018). Microplastic in beach sediments of the Isle of Rügen (Baltic Sea) - Implementing a novel glass elutriation column. *Marine Pollution Bulletin*, 126, 263–274. p. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.010>
- HIDALGO-RUZ, V., GUTOW, L., THOMPSON, R. C., THIEL, M. (2012): Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environmental Science & Technology*, 46 (6), 3060–3075. p. <https://doi.org/10.1021/es2031505>
- HILDEBRANDT, L., VOIGT, N., ZIMMERMANN, T., REESE, A., PROEFROCK, D. (2019): Evaluation of continuous flow centrifugation as an alternative technique to sample microplastic from water bodies. *Marine Environmental Research*, 151 (June), 104768. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2019.104768>
- HILDEBRANDT, L., MITRANO, D. M., ZIMMERMANN, T., PRÖFROCK, D. (2020): A Nanoplastic Sampling and Enrichment Approach by Continuous Flow Centrifugation. *Frontiers in Environmental Science*, 8 (89). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00089>
- HORTON, A. A., SVENDSEN, C., WILLIAMS, R. J., SPURGEON, D. J., LAHIVE, E. (2017): Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK – Abundance, sources and methods for effective quantification. *Marine Pollution Bulletin*, 114 (1), 218–226. p. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.004>
- HORVÁTH, L., URBÁNYI, B. (2004): Tógazdálkodás. Gödöllő. 107 p.
- HURLEY, R.R., LUSHER, A.L., OLSEN, M., NIZZETTO, L. (2018): Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. *Environmental Science & Technology*, 52, 7409–7417. p. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01517>
- IMHOF, H., JOHANNES, S., REINHARD, N., IVLEVA, N. P., LAFORSCH, C. (2012): A novel highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10, 524–537. p. <https://doi.org/10.4319/Lom.2012.10.524>
- IMHOF, H. K., SCHMID, J., NIESSNER, R., LAFORSCH, C. (2013): Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Current Biology*, 23 (19), 867–868. p. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.09.001>
- JIANG, C., YIN, L., LI, Z., WEN, X., LUO, X., HU, S., YANG, H., LONG, Y., DENG, B., HUANG, L., LIU, Y. (2019): Microplastic pollution in the rivers of the Tibet Plateau. *Environmental Pollution*. 91–98. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.022>
- KALCIKOVA, G., ALIC, B., SKALAR., T., BUNDSCHUH, M., ZGAJNAR, G. (2017): Wastewater treatment plant effluents as source of cosmetic polyethylene microbeads to freshwater. *Chemosphere*, 188, 25-31. p. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.131>
- KÄPPLER, A., FISCHER, D., OBERBECKMANN, S., SCHERNEWSKI, G., LABRENZ, M., EICHHORN, K. J., VOIT, B. (2016): Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408 (29), 8377–8391. p. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9956-3>
- KATAOKA, T., NIHEI, Y., KUDOU, K., HINATA, H. (2019): Assessment of the sources and inflow processes of microplastics in the river environments of Japan. *Environmental Pollution*. 244, 958–965. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.111>
- KIM, J. S., LEE, H. J., KIM, S. K., KIM, H. J. (2018): Global Pattern of Microplastics (MPs) in Commercial Food-Grade Salts: Sea Salt as an Indicator of Seawater MP Pollution. *Environmental Science and Technology*, 52 (21), 12819–12828. p. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04180>

- KIRSTEIN, I. V., HENSEL, F., GOMIERO, A., IORDACHESCU, L., VIANELLO, A., WITTGREN, H. B., VOLLERTSEN, J. (2020): Drinking plastics? – Quantification and qualification of microplastics in drinking water distribution systems by  $\mu$ FTIR and Py-GCMS. *Water Research*, 188, 116519. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116519>
- KLEIN, S., WORCH, E., KNEPPER, T. P. (2015): Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany. *Environmental Science & Technology*, 49 (10) 6070-6076. p. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00492>
- KNUTSEN, H., CYVIN, J. B., TOTLAND, C., LILLEENG, Ø., WADE, E. J., CASTRO, V., PETTERSEN, A., LAUGESEN, J., MØSKELAND, T., ARP, H. P. H. (2020): Microplastic accumulation by tube-dwelling, suspension feeding polychaetes from the sediment surface: A case study from the Norwegian Continental Shelf. *Marine Environmental Research*, 161 (0806). <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.105073>
- KOELMANS, A.A., MOHAMED NOR, N.H., HERMSEN, E., KOOI, M., MINTENIG, S.M., DE FRANCE, J. (2019): Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Research*, 155, 410–422. p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>
- LARES, M., NCIBI, M. C., SILLANPÄÄ, M., SILLANPÄÄ, M. (2018): Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Research*, 133, 236–246. p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.049>
- LECHNER, A., KECKEIS, H., LUMESBERGER-LOISL, F., ZENS, B., KRUSCH, R., TRITTHART, M., GLAS, M., SCHLUDERMANN, E. (2014): The Danube so colourful: a potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river. *Environmental Pollution*. 188, 177–181. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.006>
- LESLIE, H. A., BRANDSMA, S. H., VELZEN, M. J. M. VAN, VETHAAK, A. D. (2017): Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environment International*, 101, 133-14. p. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.018>
- LI, L., SU, L., CAI, H., ROCHMAN, C.M., LI, Q., KOLANDHASAMY, P., PENG, J., SHI, H. (2019): The uptake of microfibers by freshwater Asian clams (*Corbicula fluminea*) varies based upon physicochemical properties. *Chemosphere*. 107–114. p. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.024>
- LIEBEZEIT, G., DUBAISH, F. (2012): Microplastics in beaches of the East Frisian Islands Spiekeroog and Kachelotplate. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 89, 213–217. p. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0642-7>
- LIEDERMANN, M., GMEINER, P., PESSENLEHNER, S., HAIMANN, M., HOHENBLUM, P., HABERSACK, H. (2018). A Methodology for Measuring Microplastic Transport in Large or Medium Rivers. *Water*, 10 (4):414, 1–12. p. <https://doi.org/10.3390/w10040414>
- LIU, F., OLESEN, K. B., BORREGAARD, A. R., VOLLERTSEN, J. (2019): Microplastics in urban and highway stormwater retention ponds. *Science of the Total Environment*, 671, 992–1000. p. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.416>
- LÖDER, M. G. J., KUCZERA, M., MINTENIG, S., LORENZ, C., GERDTS, G. (2015). Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. *Environmental Chemistry*, 12 (5), 563–581. p. <https://doi.org/10.1071/EN14205>
- LUO, W., SU, L., CRAIG, N.J., DU, F., WU, C., SHI, H. (2019): Comparison of microplastic pollution in different water bodies from urban creeks to coastal waters. *Environmental Pollution*. 246. 174–182. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.081>
- LUSHER, A. L., BURKE, A., O'CONNOR, I., OFFICER, R. (2014). Microplastic pollution in the Northeast Atlantic Ocean: Validated and opportunistic sampling. *Marine Pollution Bulletin*, 88 (1–2), 325–333. p. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.023>

- MAHON, A. M., CONNELL, B. O., HEALY, M. G., CONNOR, I. O., O, R., NASH, R., MORRISON, L. (2017): Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment. *Environmental Science & Technology*, 51 (2), 810–818. p. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04048>
- MANI, T., HAUK, A., WALTER, U., BURKHARDT-HOLM, P. (2015): Microplastics profile along the Rhine River. *Scientific Reports* 5. Article number: 17988. 7 p. <https://doi.org/10.1038/srep17988>
- MASON, S. A., WELCH, V. G., NERATKO, J. (2018): Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. *Frontiers in Chemistry*, 6 (September). <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00407>
- MASURA, J., BAKER, J., FOSTRE, G., ARTHUR, C. (2015). Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48. [https://marinedebris.noaa.gov/sites/default/files/publications-files/noaa\\_microplastics\\_methods\\_manual.pdf](https://marinedebris.noaa.gov/sites/default/files/publications-files/noaa_microplastics_methods_manual.pdf) Keresőprogram: Google. Kulcsszavak: microplastic, analysis. Lekérdezés időpontja: 2021.02.06.
- MATSUGUMA, Y., TAKADA, H., KUMATA, H., KANKE, H., SAKURAI, S., SUZUKI, T., ITOH, M., OKAZAKI, Y., BOONYATUMANOND, R., ZAKARIA, M. P., WEERTS, S., NEWMAN, B. (2017): Microplastics in Sediment Cores from Asia and Africa as Indicators of Temporal Trends in Plastic Pollution. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 73 (2), 230–239. p. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0414-9>
- MINTENIG, S., LÖDER, M., GERDTS, G. (2014): Mikroplastik in Trinkwasser. Alfred-Wegener-Institut, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung (AWI) Biologische Anstalt Helgoland, 18. p. [https://schlicktown.stadt-media.de/wp-content/uploads/AWI\\_Abschlussbericht\\_Mikroplastik\\_in\\_Trinkwasser.pdf](https://schlicktown.stadt-media.de/wp-content/uploads/AWI_Abschlussbericht_Mikroplastik_in_Trinkwasser.pdf) Keresőprogram: Google. Kulcsszavak: mikroplastik, trinkwasser. Lekérdezés időpontja: 2021.01.31.
- MINTENIG, S. M., PRIMPKE, S., GERDTS, G. (2017). Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research*. 108, 365–372. p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>
- MINTENIG, S. M., LÖDER, M. G. J., PRIMPKE, S., GERDTS, G. (2019): Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Science of the Total Environment*, 648, 631–635. p. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>
- MINTENIG, S. M., KOOI, M., ERICH, M. W., PRIMPKE, S., REDONDO-HASSELERHARM, P. E., DEKKER, S. C., KOELMANS, A. A., VAN WEZEL, A. P. (2020). A systems approach to understand microplastic occurrence and variability in Dutch riverine surface waters. *Water Research*, 176, 115723. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115723>
- MSFD-TSGML (2013): Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas, MSFD Technical Subgroup on Marine Litter. EUR 26113 EN. JRC - Joint Research Centre, 124. p. <https://mcc.jrc.ec.europa.eu/documents/201702074014.pdf> Keresőprogram: Google. Kulcsszavak: marine litter, EU. Lekérdezés időpontja: 2021.02.14.
- NUELLE, M.T., DEKIFF, J.H., REMY, D., FRIES, E. (2014): A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*. 184, 161–169. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>
- PAGTER, E., FRIAS, J., NASH, R. (2018): Microplastics in Galway Bay: A comparison of sampling and separation methods. *Marine Pollution Bulletin*. 135, 932–940. p. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.013>
- PAUL, A., WANDER, L., BECKER, R., GOEDECKE, C., BRAUN, U. (2019): High-throughput NIR spectroscopic (NIRS) detection of microplastics in soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (8), 7364–7374. p. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2180-2>
- PRATA, J. C., DA COSTA, J. P., DUARTE, A. C., ROCHA-SANTOS, T. (2019). Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *Trends in Analytical Chemistry*, 110, 150–159. p. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>

- PRIMPKE, S., LORENZ, C., RASCHER-FRIESENHAUSEN, R., GERDTS, G. (2017): An automated approach for microplastics analysis using focal plane array (FPA) FTIR microscopy and image analysis. *Analytical Methods*, 9 (9), 1499–1511. p. <https://doi.org/10.1039/c6ay02476a>
- PRIMPKE, S., WIRTH, M., LORENZ, C., GERDTS, G. (2018): Reference database design for the automated analysis of microplastic samples based on Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410 (21), 5131–5141. p. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1156-x>
- PUKÁNSZKY, B., MÓCZÓ, J. (2011): *Műanyagok*. Budapest. 100 p.
- QUINN, B., MURPHY, F., EWINS, C. (2017): Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. *Analytical Methods*, 9 (9), 1491–1498. p. <https://doi.org/10.1039/c6ay02542k>
- RAGUSA, A., SVELATO, A., SANTACROCE, C., CATALANO, P., NOTARSTEFANO, V., CARNEVALI, O., PAPA, F., RONGIOLETTI, M. C. A., BAIOTTO, F., DRAGHI, S., D'AMORE, E., RINALDO, D., MATTA, M., GIORGINI, E. (2021). Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environment International*, 146, 106274. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106274>
- RODRIGUES, M. O., GONÇALVES, A. M. M., GONÇALVES, F. J. M., ABRANTES, N. (2020). Improving cost-efficiency for MPs density separation by zinc chloride reuse. *MethodsX*, 7 (January). <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.100785>
- ROSE, D., WEBBER, M. (2019): Characterization of microplastics in the surface waters of Kingston Harbour. *Science of the Total Environment*. 664, 753–760. p. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.319>
- SAAL, F. S., PARMIGIANI, S., PALANZA, P. L., EVERETT, L. G., RAGAINI, R. (2008): The plastic world: sources, amounts, ecological impacts and effects on development, reproduction, brain and behavior in aquatic and terrestrial animals and humans. *Environmental Research*, 108 (2), 127-130. p. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.03.008>
- SÁNDOR, A. (2011): A hullámtér feltöltődés folyamatának vizsgálata a Tisza középső és alsó szakaszán. Doktori Értekezés, Szeged, 118 p. Keresőprogram: Google. Kulcsszavak: cézium, Tisza Lekérdezés időpontja: 2021.02.09.
- SCHERER, C., WEBER, A., STOCK, F., VURUSIC, S., EGERCI, H., KOCHLEUS, C., ARENDT, N., FOELDI, C., DIERKES, G., WAGNER, M., BRENNHOLT, N., REIFFERSCHIED, G. (2020): Comparative assessment of microplastics in water and sediment of a large European river. *Science of the Total Environment*, 738, 139866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139866>
- SCHYMANSKI, D., GOLDBECK, C., HUMPF, H. U., FÜRST, P. (2018): Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Research*, 129, 154–162. p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.011>
- SCHWABL, P., KOPPEL, S., KONIGSHOFER, P., BUCSICS, T., TRAUNER, M., REIBERGER, T., LIEBMANN, B. (2019). Detection of various microplastics in human stool: A prospective case series. *Annals of Internal Medicine*, 171 (7), 453–457. p. <https://doi.org/10.7326/M19-0618>
- SCHWAFERTS, C., NIESSNER, R., ELSNER, M., IVLEVA, N. P. (2019): Methods for the analysis of submicrometer- and nanoplastic particles in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 112, 52–65. p. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.12.014>
- SCHWARZ, A.E., LIGTHART, T.N., BOUKRIS, E., VAN HARMELEN, T. (2019): Sources, transport, and accumulation of different types of plastic litter in aquatic environments: A review study. *Marine Pollution Bulletin*, 143, 92–100. p. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.029>
- SETÄLÄ, O., MAGNUSSON, K., LEHTINIEMI, M., NOREN, F. (2016): Distribution and abundance of surface water microlitter in the Baltic Sea: A comparison of two sampling methods. *Marine Pollution Bulletin*, 110, 177–183. p. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.065>
- SHAH, A. A., HASAN, F., HAMEED, A., AHMED, S. (2008): Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 6 (3) 246-265 p. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>

- SILVA, A. B., BASTOS, A. S., JUSTINO, C. I. L., DA COSTA, J. P., DUARTE, A. C., ROCHA-SANTOS, T. A. P. (2018): Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. *Analytica Chimica Acta*, 1017, 1–19. p. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.043>
- STANTON, T., JOHNSON, M., NATHANAIL, P., MACNAUGHTAN, W., GOMES, R.L. (2019): Freshwater and airborne textile fibre populations are dominated by ‘natural’, not microplastic, fibres. *Science of the Total Environment*. 666, 377–389. p. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.278>
- STOCK, F., KOCHLEUS, C., BÄNSCH-BALTRUSCHAT, B., BRENNHOLT, N., REIFFERSCHIED, G. (2019): Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review. *Trends in Analytical Chemistry*, 113, 84–92. p. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.01.014>
- SU, L., XUE, Y., LI, L., YANG, D., KOLANDHASAMY, P., LI, D., SHI, H. (2016): Microplastics in Taihu Lake, China. *Environmental Pollution*. 216, 711–719. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.036>
- TAMMINGA, M., STOEWER, S. C., FISCHER, E. K. (2019): On the representativeness of pump water samples versus manta sampling in microplastic analysis. *Environmental Pollution*, 254, 112970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112970>
- THOMAS, D., SCHÜTZE, B., HEINZE, W. M., STEINMETZ, Z. (2020): Sample Preparation Techniques for the Analysis of Microplastics in Soil – A Review. *Sustainability*, 12 (21) 9074. <https://doi.org/10.3390/su12219074>
- THOMPSON, R. C., OLSEN, Y., MITCHELL, R. P., DAVIS, A., ROWLAND, S. J., JOHN, A. W., MCGONIGLE, D. RUSSELL, A. E. (2004): Lost at sea: where is all the plastic? *Science*, 304 (5672), 838-838. p. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>
- TSUCHIYA, M., NOMAKI, H., KITAHASHI, T., NAKAJIMA, R., FUJIKURA, K. (2019): Sediment sampling with a core sampler equipped with aluminum tubes and an onboard processing protocol to avoid plastic contamination. *MethodsX*, 6, 2662–2668. p. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.10.027>
- VAN, A., ROCHMAN, C. M., FLORES, E. M., HILL, K. L., VARGAS, E., VARGAS, S. A., HOH, E. (2012): Persistent organic pollutants in plastic marine debris found on beaches in San Diego, California. *Chemosphere*. 86 (3), 258-263. p. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.039>
- VAN CAUWENBERGHE, L., VANREUSEL, A., MEES, J., JANSSEN, C. R. (2013): Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*, 182, 495–499. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.013>
- VAN CAUWENBERGHE, L., CLAESSENS, M., VANDEGEHUCHTE, M. B., JANSSEN, C. R. (2015). Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. *Environmental Pollution*, 199, 10–17. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.008>
- VERMEIREN, P., MUÑOZ, C., IKEJIMA, K. (2020): Microplastic identification and quantification from organic rich sediments: A validated laboratory protocol. *Environmental Pollution*, 262. 114298. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114298>
- VIANELLO, A., BOLDRIN, A., GUERRIERO, P., MOSCHINO, V., RELLA, R., STURARO, A., DA ROSB, L. (2013): Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, 54-61. p. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.03.022>
- WANG, W., NDUNGU, A. W., LI, Z., WANG, J. (2017): Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China. *Science of the Total Environment*, 575, 1369-1374. pp. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.213>
- WEBB, H. K., ARNOTT, J., CRAWFORD, R. J., IVANOVA, E. P. (2015): Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate). *Polymers*. 5 (1) 1-18. p. <https://doi.org/10.3390/polym5010001>
- WIGGIN, K.J., HOLLAND, E.B. (2019): Validation and application of cost and time effective methods for the detection of 3–500 µm sized microplastics in the urban marine and estuarine environments surrounding Long Beach, California. *Marine Pollution Bulletin*, 143, 152-162. p. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.060>

- WRIGHT, S. L., THOMPSON, R. C., GALLOWAY, T. S. (2013): The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution*, 178, 483-492. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031>
- WU, C., ZHANG, K., XIONG, X. (2018). Microplastic Pollution in Inland Waters Focusing on Asia. 85-89. p. In: WAGNER, M., LAMBERT, S. (Szerk.): *Freshwater Microplastics – Emerging Environmental Contaminants?* Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_5)
- XU, Z., SUI, Q., LI, A., SUN, M., ZHANG, L., LYU, S., ZHAO, W. (2020). How to detect small microplastics (20–100 µm) in freshwater, municipal wastewaters and landfill leachates? A trial from sampling to identification. *Science of the Total Environment*, 733, 139218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139218>
- YAN, M., NIE, H., XU, K., HE, Y., HU, Y., HUANG, Y., WANG, J. (2019): Microplastic abundance, distribution and composition in the Pearl River along Guangzhou city and Pearl River estuary, China. *Chemosphere*. 217, 879–886. p. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.093>
- YANG, L., LI, K., CUI, S., KANG, Y., AN, L., LEI, K. (2019): Removal of microplastics in municipal sewage from China's largest water reclamation plant. *Water Research*. 155. 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.046>
- YOUNG, L. C., VANDERLIN, C., DUFFY, D. C., AFANASYEV, V., SHAFFLER, S. A. (2009): Bringing Home the Trash: Do Colony-Based Differences in Foraging Distribution Lead to Increased Plastic Ingestion in Laysan Albatrosses? *PloS ONE*. 4 (10), e7623. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0007623>
- ZHAO, S., ZHU, L., WANG, T., LI, D. (2014): Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze Estuary System, China: First observations on occurrence, distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 86, 562-568. pp. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.032>
- ZHAO, S., ZHU, L., LI, D. (2015): Microplastic in three urban estuaries, China. *Environmental Pollution*. 206, 597–604. p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.027>
- ZHU, J., ZHANG, Q., LI, Y., TAN, S., KANG, Z., YU, X., LAN, W., CAI, L., WANG, J., SHI, H., 2019. Microplastic pollution in the Maowei Sea, a typical mariculture bay of China. *Science of the Total Environment*. 658, 62–68. p. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.192>
- ZIAJAHROMI, S., NEALE, P. A., RINTOUL, L., LEUSCH, F. D. L. (2017): Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Research*, 112, 93–99. p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>

### **Internetes hivatkozások**

- HTTP 1 – Special Eurobarometer 501 (2020): Attitudes of European citizens towards the Environment. [https://data.europa.eu/euodp/en/data/dataset/S2257\\_92\\_4\\_501\\_ENG](https://data.europa.eu/euodp/en/data/dataset/S2257_92_4_501_ENG)
- HTTP 2 – Special Eurobarometer Wave EB91.3 (2020): Food Safety in the EU. [https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/corporate\\_publications/files/Eurobarometer2019\\_Food-safety-in-the-EU\\_Full-report.pdf](https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/corporate_publications/files/Eurobarometer2019_Food-safety-in-the-EU_Full-report.pdf)
- HTTP 3 – <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>
- HTTP 4 – [https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-201-alga-growth-inhibition-test\\_9789264069923-en](https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-201-alga-growth-inhibition-test_9789264069923-en)
- HTTP 5 – [https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-303-simulation-test-aerobic-sewage-treatment-a-activated-sludge-units-b-biofilms\\_9789264070424-en](https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-303-simulation-test-aerobic-sewage-treatment-a-activated-sludge-units-b-biofilms_9789264070424-en)
- HTTP 6 – [https://hu.qaz.wiki/wiki/Trophic\\_state\\_index](https://hu.qaz.wiki/wiki/Trophic_state_index)
- HTTP 7 – [http://vizeink.hu/wp-content/uploads/2020/12/VGT\\_Vitaanyag\\_1222.pdf](http://vizeink.hu/wp-content/uploads/2020/12/VGT_Vitaanyag_1222.pdf)

## 2. SZ. MELLÉKLET: OECD 201 ÉS OECD 303 MODELLOLDAT ÖSSZETÉTELE

OECD 201 mesterséges édesvíz		OECD 303 mesterséges szennyvíz	
<i>Alkotó</i>	<i>Koncentráció (1 L oldatban)</i>	<i>Alkotó</i>	<i>Koncentráció (1 L oldatban)</i>
<i>NaHCO<sub>3</sub></i>	$5 * 10^{-2} g$	<i>NaCl</i>	$7 * 10^{-3} g$
<i>NH<sub>4</sub>Cl</i>	$1.5 * 10^{-2} g$	<i>CaCl<sub>2</sub> * 2H<sub>2</sub>O</i>	$4 * 10^{-3} g$
<i>MgCl<sub>2</sub> * 7H<sub>2</sub>O</i>	$1.2 * 10^{-2} g$	<i>MgCl<sub>2</sub> * 7H<sub>2</sub>O</i>	$2 * 10^{-3} g$
<i>CaCl<sub>2</sub> * 2H<sub>2</sub>O</i>	$1.8 * 10^{-2} g$	<i>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></i>	$2.8 * 10^{-2} g$
<i>MgSO<sub>4</sub> * 7H<sub>2</sub>O</i>	$1.5 * 10^{-2} g$	<i>Peptone (Caseine)</i>	$1.6 * 10^{-1} g$
<i>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></i>	$1.6 * 10^{-3} g$	<i>Meat Extract</i>	$1.1 * 10^{-1} g$
<i>FeCl<sub>3</sub> * 6H<sub>2</sub>O</i>	$6.4 * 10^{-5} g$	<i>Urea</i>	$3 * 10^{-2} g$
<i>Na<sub>2</sub>EDTA * 2H<sub>2</sub>O</i>	$1 * 10^{-4} g$		
<i>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></i>	$1.85 * 10^{-4} g$		
<i>MnCl<sub>2</sub> * 4H<sub>2</sub>O</i>	$4.15 * 10^{-4} g$		
<i>ZnCl<sub>2</sub></i>	$3 * 10^{-6} g$		
<i>CoCl<sub>2</sub> * 6H<sub>2</sub>O</i>	$1.5 * 10^{-6} g$		
<i>CuCl<sub>2</sub> * 2H<sub>2</sub>O</i>	$1 * 10^{-8} g$		
<i>Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> * 2H<sub>2</sub>O</i>	$7 * 10^{-6} g$		



## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Rendkívüli köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Szoboszlai Sándornak, aki mintegy tíz éve tartó közös munkánk során mindig támogatót, jelentős erőfeszítéseket tett szakmai előrehaladásom érdekében. Témavezetőm mellett köszönöm Dr. Kriszt Balázsnak, a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem Akvakultúra és Környezetbiztonsági Intézet intézetigazgató helyettesének, hogy közreműködtek az egyetemen végzett munkám háttérének megteremtésében. Köszönöm Dr. Háhn Juditnak a publikációk összeállítása során nyújtott tanácsait, az Akvakultúra és Környezetbiztonsági Intézet minden kollégájának támogatását.

Kutatásom és szakmai fejlődésem nem jöhetett volna létre munkahelyem, a WESSLING Hungary Kft. támogatása nélkül. Köszönöm Dr. Zánthy László ügyvezetőnek és Palotai Zoltán Környezetanalitikai Üzletágvezetőnek, hogy hittek a munkámban és őszintén támogattak a hazai mikroműanyag-kutatások elindítása során. Nagy örömmel tölt el, hogy velük dolgozhatok. Köszönöm kollégámnak Dr. Micsinai Adriennek a közös K+F pályázati munkát, sokat tanultam tőle ezen a területen. Munkám nem jöhetett volna létre kollégáim szorgalmas segítségével, Büki Mónika és Móri Áron jelentősen hozzájárult a kísérletek elvégzéséhez.

Kutatásaim során a mikroműanyagok azonosítása a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, NIR Spektroszkópia Csoportja által történt, hálásan köszönöm a közös munkát Dr. Gergely Szilveszternek, Besenyő Gabriellának, Dr. Salgó Andrásnak és Szabó Évának. A kísérletekhez használt anyagok sűrűség- és vastagságmérésében végzett munkát köszönöm a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Polimertechnikai Tanszékének, az elektronmikroszkópos felvételeket a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékének. A kriogén őrlésben a Pannon Egyetem Mérnöki Karának munkatársai segédkeztek.

Munkám nem jöhetett volna létre családom odaadó támogatása nélkül. Nagy szeretettel köszönöm szüleimnek az életem során nyújtott összes támogatásukat. Az általuk teremtett körülmények biztosították zavartalan egyetemi tanulmányaimat, majd végtelen szorgalmuk mutatott irányt a munka világába lépésem során. Örömmel tölt el, hogy nagyszüleim figyelemmel kísérhették tanulmányaimat és munkám kezdetét, a velük töltött idő nagy hatással volt a szemléletmódom formálódására.

Leírhatatlan hálával tartozom feleségemnek, aki minden nap támogat és megért. Dolgozatom írása során a lelki támogatás mellett rengeteg többletmunkát vállalt a háztartásunk fenntartása és kisgyermekünk nevelése kapcsán. Nélküle egész biztosan nem itt tartanék.

Dolgozatomat lányomnak ajánlom. Anna, légy mindig őszinte, becsületes és kitartó!

Támogató projektek:

- a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a Vállalati KFI\_16 pályázati program finanszírozásában megvalósult KFI\_16-1-2017-0477 számú projekt
- a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, az NVKP\_16 pályázati program finanszírozásában megvalósult NVKP-16-1-2016-0023 számú projekt
- az Innovációs és Technológiai Minisztérium támogatásával, a Tématerületi Kiválósági Program 2020, Nemzeti Kihívások Alprogram (TKP2020-NKA-16) keretében a Szent István Egyetem - Civilizációs eredetű veszélyek azonosítása és kezelése a létfontosságú rendszerek biztonságának növelése érdekében, különös tekintettel a dróntechnikai és szenzortechnológiai fejlesztésekre, valamint a vízbiztonsági és hidrotóxicológiai kutatásainak körében.