






MIKROPLASTIK I MEZOPLASTIK W ZASTOISKACH WÓD WISŁY NA OBSZARACH SILNIE ZURBANIZOWANYCH POWIATU KRAKOWSKIEGO – BADANIA WSTĘPNE

Ewa Dacewicz¹  0000-0003-2167-8091, Tomasz Bergel¹  0000-0003-0475-112X,
Ewa Łobos-Moysa²  0000-0001-8180-7903,
Katarzyna Moraczewska-Majkut²  0000-0002-3888-6199, Witold Nocoń²  0000-0002-4404-8108

¹ Katedra Inżynierii Sanitarnej i Gospodarki Wodnej, Wydział Inżynierii Środowiska i Geodezji, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, Al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków

² Katedra Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice

ABSTRAKT

Cel pracy

Celem pracy była analiza występowania drobin plastiku w wodach Wisły w obrębie Krakowa.

Materiał i metody

W pobranych próbkach wód określano obecność mikro- i mezoplastiku. Dla wszystkich cząstek plastiku ustalano ich ilość, pochodzenie (pierwotne/wtórne), kolor, kształt i rozmiar.

Wyniki i wnioski

We wszystkich badanych zastoiskach Wisły stwierdzono obecność wtórnych drobin plastiku powstałych podczas fragmentacji większych tworzyw sztucznych. Na podstawie rozmiaru wyróżniono 2 główne grupy: mikroplastik MP i mezoplastik MZP. Na podstawie koloru cząstek wyróżniono 5 głównych grup MP, które zostały odnalezione w wodach Wisły: niebieskie, białe, czerwone, szare i czarne. Na podstawie kształtu wyróżniono 4 główne grupy MP: fragmenty, granulki, folie i włókna. Niniejsze badanie podkreśla znaczenie dużych rzek miejskich jako źródła drobin plastiku. Wykazano, że wody powierzchniowe Krakowa zawierają MP i MZP, który może mieć niekorzystny wpływ m.in. na bytujące w zastoiskach Wisły ptactwo wodne.

Słowa kluczowe: mikroplastik, mezoplastik, zastoiska, wody powierzchniowe

WSTĘP

Narastający problem zużytych tworzyw sztucznych, które objętościowo stanowią ok. 40% odpadów pochodzących z gospodarstw domowych, dotyczy całego globu. W morzach i oceanach unoszą się większe i mniejsze kawałki plastiku, które swobodnie dryfując, tworzą skupiska zwane plamami lub wręcz wyspami

śmieci. Największa z nich to Wielka Pacyficzna Plama Śmieci o powierzchni ponad 1,6 mln m², która jest pięciokrotnie większa od obszaru Polski. Plastik kumuluje się też w morskich osadach dennych (Thushari i Senevirathna, 2020).

Co roku do mórz i oceanów trafia około 10 mln ton pozostałości tworzyw sztucznych, przeważnie z polietylenu (PE) i polipropylenu (PP). Wody śródlądowe,

 e-mail: ewa.wasik@urk.edu.pl

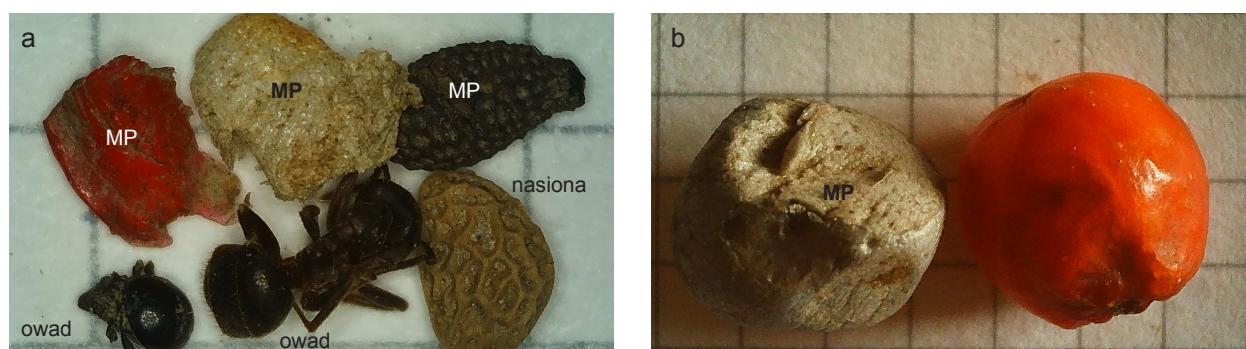
do których plastik sphywa powierzchniowo lub jest wrzucany, stanowią główne źródło zanieczyszczenia środowiska morskiego tym odpadem. W chwili, gdy makroplastik po raz pierwszy trafia do rzeki, zaczyna się jego fragmentacja i/lub degradacja w procesach wietrzenia oraz starzenia pod wpływem m.in. temperatury i promieniowania słonecznego. Mezoplastik (MZP) jest definiowany jako cząstki z tworzyw sztucznych o wymiarach z zakresu $5 \div 50$ mm. Mikroplastik (MP) natomiast stanowią tworzywa sztuczne, których średnica drobin waha się w granicach od $0,1 \mu\text{m}$ do 5 mm (Thompson i in. 2004, Windsor i in. 2019). Biorąc pod uwagę źródło pochodzenia, drobinny plastik można podzielić na pierwotne lub wtórne, przy czym pierwotny MP pochodzi głównie z produktów domowych, przemysłowych i rolniczych (granulki z kosmetyków m.in. z peelingów, past do zębów, żeli pod prysznic, dodatki do nawozów) (Zhang i in., 2019; Nam i Park, 2020). Źródła wtórne mikroplastiku powstałego na skutek fragmentacji większych kawałków to głównie skrawki, płatki oraz części folii i włókien (Fendall i Sewell 2009, Browne i in. 2011, Cole i in. 2011, Chybarenko i in. 2020).

W środowisku wodnym degradacja pierwotnego i wtórnego MP wynikająca ze zmniejszenia się masy cząsteczkowej polimeru, powoduje zmiany jego właściwości fizykochemicznych (koloru, kształtu i gęstości) oraz mechanicznych (wytrzymałości). Badania Zhu i in. (2020) wykazały, że symulowane światło słoneczne rozdrabnia, utlenia i powoduje zmianę koloru cząstek z PE, PP i spienionego polistyrenu (EPS). Autorzy ci stwierdzili, że głównym ubocznym produktem fotodegradacji ww. tworzyw sztucznych był rozpuszczony węgiel organiczny (DOC), który może być wykorzystywany przez drobnoustroje do budowy biomasy. Najszybszej degradacji ulegały cząstki z EPS, natomiast najbardziej fotoodpornym polimerem okazał się PE.

Jak donoszono w literaturze (Li i in., 2018; Gatidou i in., 2019; Raju i in., 2020; Rolsky i in., 2020; Schmidt i in., 2020) głównym źródłem mikrodrobin z PE, PP i PET (politereftalan etylenu) oraz mikro-włókien z poliestru i poliamidu (PA) są oczyszczalnie ścieków komunalnych. W odpływach z oczyszczalni stwierdzono 14 różnych polimerów (Mintenig i in., 2017). Za dominujące cząstki MP w ściekach można uznać te o rozmiarach poniżej $300 \mu\text{m}$ lub

wręcz mniejszych ($< 50 \mu\text{m}$). Stężenia mikroplastiku w ściekach dopływających do oczyszczalni wahały się w granicach od kilku do kilku milionów w 1 m^3 ścieków (Magnusson i Norén, 2014, Leslie i in., 2017, Talvitie i in., 2017, Gatidou i in., 2019). W ściekach oczyszczonych stężenia MP są mniejsze – od kilku do kilkunastu tysięcy w 1 m^3 ścieków (Gatidou i in. 2019, Gao i in. 2020, Schmidt i in. 2020), a ich zawartość zależy od ilości odprowadzanych ścieków. Włókna, płatki i granulki uznano do tej pory za najpowszechniejszy rodzaj cząstek zarówno we frakcjach płynnych, jak i stałych. MP znajduje się bowiem nie tylko w osadzie ściekowym, lecz także w zawieszynie ścieków oczyszczonych trafiających do odbiornika (Gatidou i in. 2019), będącego również potencjalnym źródłem wody do spożycia. Z tego powodu mikrodrobinny plastik mogą znaleźć się zarówno w wodzie wodociągowej, jak i w żywności. Kilku autorów zidentyfikowało MP w wodzie do spożycia pochodzącej z wodociągu (Nocoń i in., 2018; Kosuth i in., 2018; Mintenig i in., 2019; Tong i in., 2020). Kosuth i in. (2018), badając wodę wodociągową pochodzącą z 14 krajów, wykryli stężenia MP w zakresie od 0 do $61 \text{ cząstek} \cdot \text{dm}^{-3}$ (o wielkości $100 \div 5000 \mu\text{m}$). Równie niepokojąca jest obecność fragmentów tworzyw sztucznych w wodzie butelkowanej (Mason i in., 2018; Schymanski i in., 2018).

Najnowsze dane dostarczają dowodów na to, że duże rzeki transportują znaczne ilości MP i tym samym przyczyniają się istotnie do zanieczyszczenia wód morskich (Jiang i in. 2022). Istotnym problemem występującym podczas transportu plastiku w rzece jest jego fragmentacja wywołana czynnikami mechanicznymi i biochemicznymi. Wywołuje ona emisję plastiku o wielkości cząstek, które mogą migrować poza środowisko rzeczne nie tylko z wiatrem, lecz w organizmach żywych lub wraz z wodami gruntowymi. Ze względu na długotrwałą obecność mikrodrobin plastiku w środowisku należy brać pod uwagę ich potencjalną toksyczność nie tylko wobec ludzi. Fragmenty plastiku wielkości planktonu mogą być spożywane przez zwierzęta wodne, a wraz z mięsem ryb trafiać do organizmu człowieka. Innym negatywnym oddziaływaniem zanieczyszczenia MP jest spożywanie ich przez ptaki. Ptaki żywiące się rybami mogą połykać plastik wraz ze swoją zdobyczą, podczas gdy kaczki i inne ptaki żerujące na powierzchni mogą go



Ryc. 1. Pobrane z Wisły mikrodrobiny plastiku MP a) na tle nasion i obumarłych owadów, b) w porównaniu z owocem jarzębiny; kratka 5×5 mm (Autor: Ewa Dacewicz)

Fig. 1. Microplastic collected from the Vistula River a) compared to seeds and dead insects, b) compared to rowan fruit; 5×5 mm grid (Author: Ewa Dacewicz)

pomylić z naturalnym pokarmem (ryc. 1). Najbardziej wrażliwe na uszkodzenia mechaniczne układu pokarmowego plastikami są gatunki ptaków, które nie zwracają niestrawionych resztek pokarmu. Niebezpieczeństwo stanowią również wypluwki zawierające cząstki tworzyw sztucznych, którymi są karmione pisklęta (Typiak 2017, Bajt 2021). Spożycie pływających mikrocząstek tworzyw sztucznych przez słodkowodne kaczki w Afryce zostało udokumentowane przez Reynoldsa i Ryana (2018).

Innym niekorzystnym zjawiskiem jest sorpcja metali ciężkich na mikroplastiku i desorpcja tych zanieczyszczeń w organizmach zwierząt wodnych, co może mieć negatywny wpływ na ich funkcjonowanie (Khalid i in. 2021). Interakcje plastiku z substancjami degradującymi środowisko naturalne nie są jeszcze dokładnie poznane.

W Polsce problem zanieczyszczenia mikroplastikami wód powierzchniowych płynących, a w konsekwencji również Morza Bałtyckiego, jest ciągle mało poznany. Z doniesień literaturowych wynika, że liczba cząsteczek MP w wodach rzek śródlądowych jest największa przy ich ujściu oraz na odcinkach obszarów silnie zurbanizowanych. W momencie emisji tworzyw sztucznych do rzeki następuje ich dalszy transport z wodami, fragmentacja oraz akumulacja (podpowierzchniowa, powierzchniowa). Ta ostatnia polega na depozycji mikrodrobin na roślinności wodnej lub gromadzeniu się plastiku przy osłoniętych brzegach rzek i w zastoiskach. Miejsca takie charakteryzują się małym przepływem wody,

często z wyraźnym wstecznym prądem, przez co stanowią potencjalne kryjówki dla ryb i ptaków (Tibbetts i in. 2018). Liedermann i in. (2018), badając wody Dunaju w dwóch przekrojach odległych od siebie o 270 km (w pobliżu miast Heinburg i Aschach), wykazali również niewielką tendencję mikroplastiku do akumulacji przybrzeżnej.

Zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/147/WE z dnia 30 listopada 2009 r. państwa członkowskie UE zobowiązane są do ochrony występujących naturalnie gatunków dzikiego ptactwa, m.in. łabędzia niemego *Cygnus olor* oraz kaczki krzyżówki *Anas platyrhynchos* (Dyrektywa...2009). W Polsce na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie ochrony gatunkowej zwierząt ściśle ochroną został objęty gatunek *Cygnus olor* (Rozporządzenie...2016). Wśród czynników, które mogą wpływać na liczebność ptactwa, Dyrektywa Ptasia określa skutki działalności człowieka, a w szczególności niszczenia i zanieczyszczenia ich naturalnych siedlisk (Dyrektywa...2009). Na obszarach poddanych silnemu stresowi antropogenicznemu ważnym działaniem mającym na celu ochronę stanowisk lęgowych ptaków wodnych jest zrozumienie nowych zagrożeń dla wód powierzchniowych, wynikających z zanieczyszczenia drobinami plastiku przedostającymi się do ekosystemów wodnych.

W niniejszych badaniach podjęto się rozpoznania problemu obecności drobin plastiku w zastoiskach Wisły przepływającej przez tereny poddane silnej antropopresji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obiekt badań

Rejon badań został zlokalizowany na terenie miasta Krakowa i oraz w jego najbliższym sąsiedztwie, przez który przepływa Wisła. Zlewnia Wisły na tym obszarze jest narażona na różne zanieczyszczenia pochodzące m.in. z odprowadzanych do niej ścieków oraz spływów miejskich. Jednak głównym źródłem plastikowych odpadów są osiedla mieszkaniowe, parkingi oraz miejsca rekreacji usytuowane wzdłuż rzeki.

Przy wyborze zastoisk usytuowanych wzdłuż profilu podłużnego Wisły kierowano się dostępnością stref przybrzeżnych usytuowanych w pobliżu budowli hydrotechnicznych, tj. przystani czy stopni wodnych. Dodatkowo brano pod uwagę obecność chronionych gatunków ptaków wodnych tj. *Cygnus olor*. Wieloletnie obserwacje Autorów (ryc. 2) oraz Sekcji Ornitologicznej Koła Naukowego Leśników UR w Krakowie potwierdzają, że stopień wodny Dąbie oraz przystanie z pomostami Krakowskiego Tramwaju Wodnego to miejsca, w pobliżu których chętnie bytują łabędzie



Ryc. 2. Stopień wodny Dąbie a) zastoisko Z2 przy pomoście Krakowskiego Tramwaju Wodnego, b) łabędzie nieme *Cygnus olor* i kaczki krzyżówki *Anas platyrhynchos* (Autor: Ewa Dacewicz)

Fig. 2. Dąbie barrage a) the Z2 stagnation at the platform of the Krakow Water Tram, b) mute swans *Cygnus olor* and mallard ducks *Anas platyrhynchos* (Author: Ewa Dacewicz)



Ryc. 3. Miejsca poboru próbek wody w zastoiskach a) Z1, b) Z3 rzeki Wisły (Autorzy: Ewa Dacewicz, Barbara Dacewicz)

Fig. 3. Water sampling sites in stagnation a) Z1, b) Z3 of the Vistula River (Authors: Ewa Dacewicz, Barbara Dacewicz)

nieme i kaczki krzyżówki (<https://m.facebook.com/labedziekrakow/posts>). Do badań wytypowano trzy zastoiska rzeki Wisły (ryc. 2–3).

Pierwsze zastoisko (Z1) znajdowało się na przystani w Tyńcu (50°01'10"N 19°48'07"E). Okolica miejsca poboru próbek to teren użytków zielonych z zabudową jednorodziną położony na skraju Bielańsko-Tynieckiego Parku Krajobrazowego, za którym Wisła wpływa w granice administracyjne miasta Krakowa. Drugie zastoisko (Z2) usytuowane było na lewym brzegu rzeki przy stopniu wodnym Dąbie (50°03'13"N 19°58'37"E), czyli za obszarem zurbanizowanym Krakowa. W dół Wisły od tego miejsca miasto i jego zabudowa „odchodzą” od rzeki, a tereny nadbrzeżne stanowią łąki w międzywał. Ostatnie zastoisko (Z3) położone było na obrzeżach miasta za strefą przemysłową na przystani Yacht Klubu Polski Kraków w dzielnicy Nowa Huta (50°03'04"N 20°03'29"E). Usytuowanie zastoisk przedstawiono na rycinie 4.

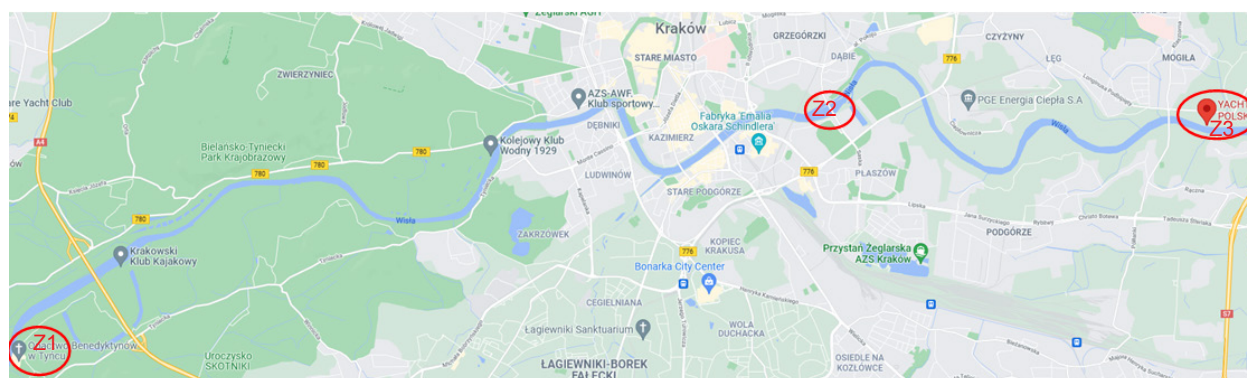
Materiały i metodyka badań

Ze względu na brak znormalizowanych metod poboru i separacji mikroplastików z terenów przybrzeżnych rzek, procedury te oparto na doniesieniach literaturowych (Horton i in., 2017; Nel i in., 2019; Wendt-Potthoff i in., 2020). W celu uzyskania bardziej reprezentatywnego obrazu zanieczyszczenia Wisły mikrodrobinami plastiku, próbki zostały pobrane w trzech seriach w dniach 13.07, 13.08 i 18.09.2021 r.

Poboru wody w ilości 15 dm³ dokonywano metodą *ex situ* do odpowiednich pojemników, które na-

stępnie przewożono do laboratorium. Wodę poddawano filtracji przez siatki o wielkości porów 250 µm, a materiał zatrzymany na filtrze analizowano z wykorzystaniem mikroskopu preparacyjnego pod kątem dużych cząstek plastiku (> 50 mm) i wyłączenia ich z ogólnej liczby mikrodrobin. Do oznaczania drobin plastiku wykorzystano mikroskop typu Bresser.

Analizę próbki każdorazowo poprzedzano jej obróbką wstępną, której celem było usunięcie zanieczyszczeń mineralnych i organicznych. Materiał zatrzymany na filtrze przenoszono ilościowo do zlewki laboratoryjnej, w której następowała najważniejsza część przygotowania próbki, czyli usunięcie z niej naturalnej materii organicznej. Do separacji drobin MP zastosowano metodę różnicy gęstości z użyciem 10% roztworu NaCl. Mieszaninę energicznie mieszano, a następnie pozostawiano na 24 godziny, aby umożliwić rozdzielanie cząstek plastiku. Po tym czasie ciecz nadosadową przefiltrowano przez sączek i cały proces powtórzono trzy razy (Nel i in., 2019). Wydzielony materiał przepłukano wodą destylowaną, a następnie poddawano utlenianiu chemicznemu z użyciem 30% H₂O₂, który w razie konieczności powtarzano. W tym czasie następował rozkład naturalnych substancji organicznych zawartych w zawiesinach pobranych z rzeki. Po procesie utleniania cząstki przepłukiwano wodą destylowaną do momentu usunięcia zanieczyszczeń. Pomimo zastosowanych zabiegów w próbce pozostawała zawiesina autochtoniczna, tj. niezdegradowane części roślin. Materiał pochodzenia roślinnego jednak wyraźnie odróżniał się od cząstek mikroplastiku i nie był li-



Ryc. 4. Usytuowania na mapie miejsc poboru próbek wody (Z1, Z2 i Z3 – zastoiska rzeki Wisły)

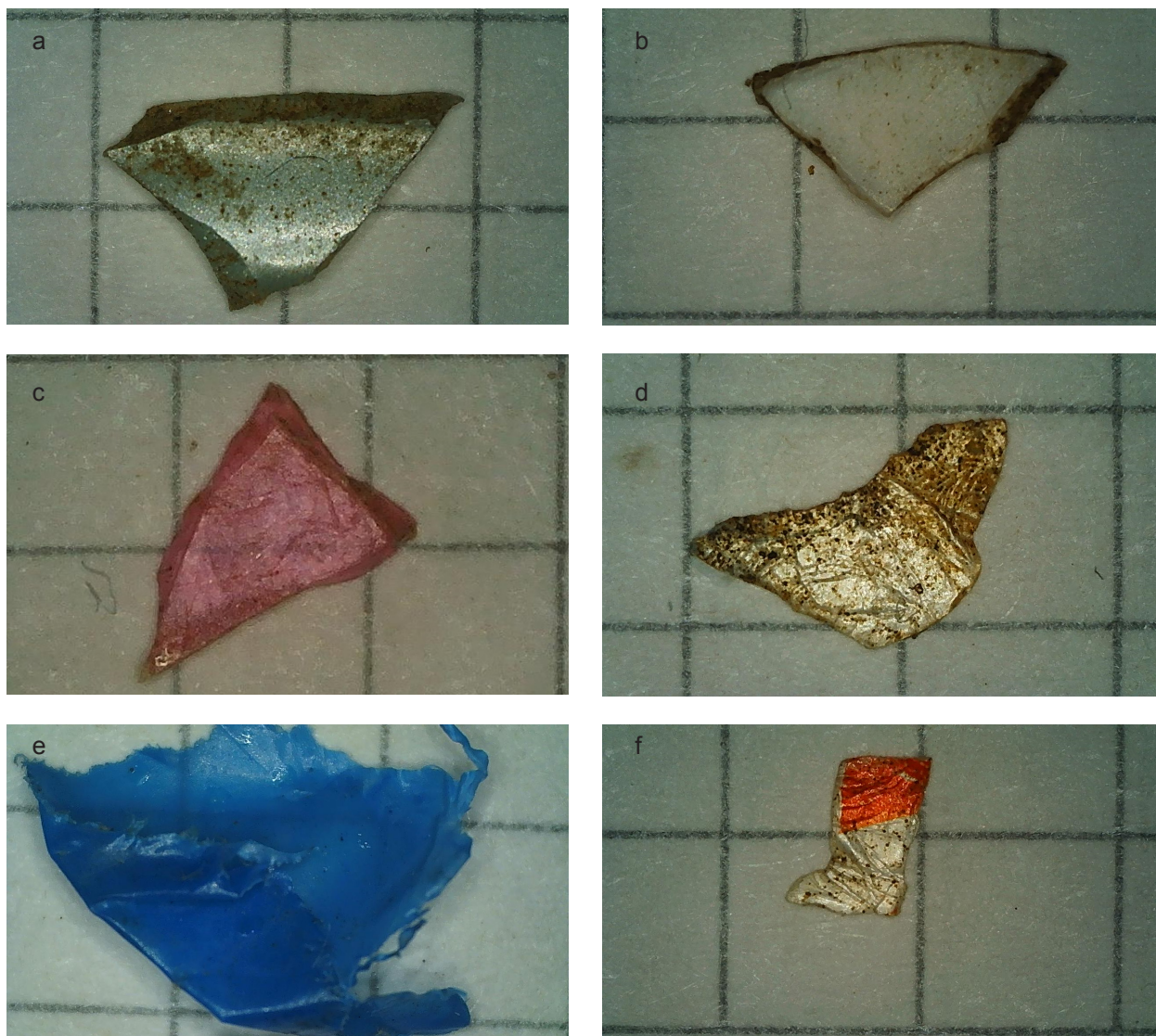
Fig. 4. Location of water sampling sites on the map (stagnation Z1, Z2 and Z3 of the Vistula River)

czony podczas obserwacji mikroskopowej. Metoda ekstrakcji drobin plastiku w wyniku ich sortowania i procesu flotacji pozwala odzyskać do 98% wszystkich cząstek (Horton i in., 2017).

W celu zminimalizowania potencjalnego ryzyka przedostania się unoszących się w powietrzu cząstek mikroplastiku do próbek podczas analiz w laboratorium nie stosowano wentylacji.

Charakterystyka mikroplastiku

W próbkach odzyskanego plastiku określano wielkość drobin, kolor, kształt oraz pochodzenie polimerów. Za plastyczne uznano cząstki, które miały nienaturalne zabarwienie (np. jasne zabarwienie, wielobarwność) i/lub nienaturalny kształt, np. ostre krawędzie lub kształt idealnie kulisty (Hidalgo-Ruz i in., 2012). W celu scharakteryzowania i wyczerpującej



Ryc. 5. Przykłady cząstek mikroplastiku pochodzące z zastoisk a) niebieski skrawek, b) biały skrawek, c) czerwony skrawek, d) żółty płatek, e) niebieska folia, g) biała folia; powiększenie $10\times$ (kratka 5×5 mm) (Autor: Ewa Dacewicz)

Fig. 5. Examples of microplastic particles from stagnation a) blue scrap, b) white scrap, c) red scrap, d) yellow scrap, e) blue foil, g) white foil; $10\times$ magnification (5×5 mm grid) (Author: Ewa Dacewicz)

ilościowej oceny drobin plastiku oprócz analizy mikroskopowej zastosowano analizę fizyczną, tj. technikę gorącej igły (Mintenig i in., 2017, Kershaw i in., 2019). Oszacowaną liczbę cząstek plastiku wyrażono jako średnią jego zawartość w przeliczeniu na m³ zanieczyszczonej wody.

Próbki wstępnie posortowano pod mikroskopem sekcyjnym przy powiększeniu 10×, a plastik podzielono na kategorie według klasy wielkości (< 5 mm, 5÷50 mm, > 50 mm). Wszystkie możliwe cząstki plastiku zliczono według koloru (biały, czarny, czerwony, niebieski, szary oraz inny – pomarańczowy, różowy, zielony, żółty) i kształtu (włókna, fragmenty, folie, pianki, granulki). Fragmenty stanowiły polimery w postaci skrawków i płatków pochodzących z rozdrobnienia większych przedmiotów.

Wyniki badań poddano analizie statystycznej z użyciem jednokierunkowej analizy wariancji ANOVA. Jako zmienne niezależne przyjęto charakterystykę drobin mikroplastiku (wielkość, kolor, kształt) oraz ich pochodzenie. Do analizy wariancji danych źródłowych mającej na celu porównanie różnic pomiędzy poszczególnymi miejscami poboru MP wykorzystano test wielokrotnego porównania Tukeya. Różnica średnich dla danej pary grup została uznana za istotną, jeśli prawdopodobieństwo testowe p było mniejsze od

0,05. Analizę statystyczną wykonano z użyciem programu Statistica 13.

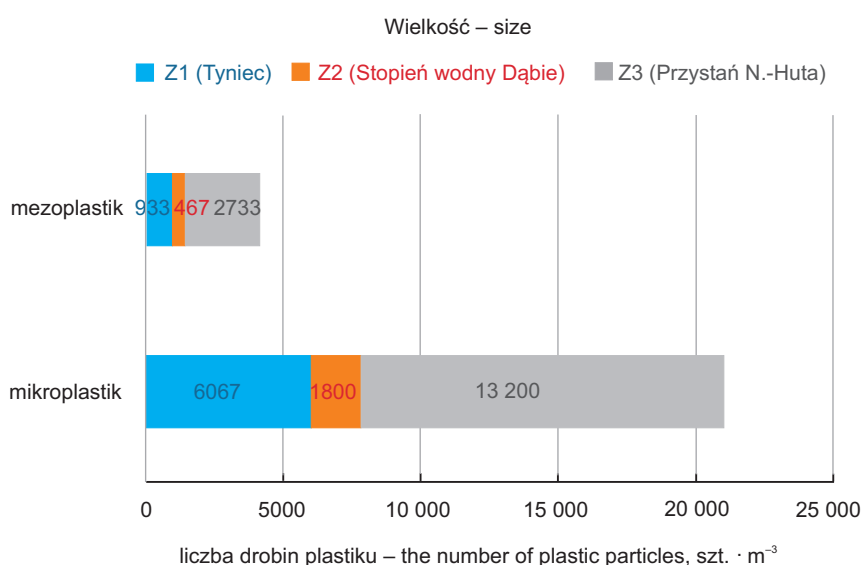
REZULTATY I DISKUSJA WYNIKÓW

Cząsteczki plastiku zostały znalezione we wszystkich miejscach poboru próbek z Wisły. Całkowita liczba drobin wyizolowanych z zastoiska Z3 była znacznie wyższa w porównaniu z punktem Z2 (Tukey, $p = 0,006$) oraz Z1 (Tukey, $p = 0,04$). Pomiedzy zastoiskami Z1 i Z2 nie stwierdzono statystycznie istotnej różnicy w liczbie odzyskanych cząstek (Tukey, $p = 0,27$). Na rycinie 5 przedstawiono przykładowe drobinę mikroplastiku pobrane z zastoisk Wisły.

Charakterystyka mikroplastiku

Wielkość

Na podstawie rozmiaru polimerów wyróżniono dwie główne ich grupy – mikroplastik i mezoplastik. W zastoiskach Z1, Z2 i Z3 najliczniejsze okazały się drobinę plastiku o wymiarach mniejszych niż 5mm (MP), natomiast większe elementy czyli MZP (> 50 mm) obserwowano rzadziej (ryc. 6). Schmidt i in. (2017) w metaanalizie dotyczącej zawartości plastiku w rzekach wykazał, że cząsteczki



Ryc. 6. Liczba cząstek mezo- i mikroplastiku w analizowanych zastoiskach

Fig. 6. The number of meso- and microplastic particles in the analyzed stagnation

mikroplastiku o wielkości < 5 mm były liczniejsze niż elementy o rozmiarach powyżej 5 mm.

Porównując zmiany MP i MZP w badanych zastoiskach Wisły, stwierdzono, że zawartość polimerów wzrosła ponad dwukrotnie podczas przepływu przez gęsto zaludnione obszary miasta (ryc. 6). Istniała istotna różnica pomiędzy cząstkami mikroplastiku znalezionymi w miejscu Z3 a punktami Z1 i Z2 (Tukey, odpowiednio $p = 0,045$ oraz $p = 0,006$). Ta różnica była spójna także w przypadku mezoplastiku (Tukey, odpowiednio $p = 0,035$ oraz $p = 0,013$).

Mani i in. (2015) wykazali, że w Tamizie prawie 60% wszystkich cząstek MP stanowiły sferule o wielkości w zakresie $0,3 \div 1,0$ mm. Horton wraz ze współautorami (2017) potwierdzili obecność mikroplastiku w brytyjskim systemie śludkowodnym, wykazując, że liczba cząstek o frakcji $1 \div 2$ mm była dużo wyższa niż we frakcji $2 \div 4$ mm. Ravit i in. (2017) stwierdzili natomiast, że w trzech rzekach przepływających przez najgęściej zaludnione obszary miejskie i podmiejskie New Jersey były obecne przede wszystkim mikroplastiki o rozmiarach od 1 mm do powyżej 4,5 mm (71%).

Kolor

Na podstawie koloru wyróżniono sześć grup mikrodrobin plastiku tj. biały, niebieski, czerwony, szary, czarny oraz inne, do których zaliczono kolor pomarańczowy, różowy, zielony i żółty. Jak wynika z ryciny 7 cząstki białe stanowiły prawie 50% wszystkich drobin. Ich liczba w zastoisku Z3, czyli w miejscu zlokalizowanym na terenie miasta, osiągając średnio 7500 sztuk na m^3 wody, okazała się być ponad 2,5-krotnie większa niż w miejscu mało zaludnionym (Z1).

Lokalizacja istotnie wpłynęła na kolor znalezionych cząstek z wyjątkiem czarnych i czerwonych drobin. Miejsce Z3 różniło się istotnie od pozostałych miejsc tym, że dominowały cząstki białe, niebieskie oraz szare (Tukey, odpowiednio $p = 0,03$; $p < 0,3$ i $p < 0,005$).

Również Dalu i in. (2021), badając wpływ urbanizacji na ilość mikroplastiku, stwierdzili, że wśród drobin znalezionych wzdłuż podzwrotnikowego systemu rzecznoego dominowały te w kolorze białym (mikrogranulki). Cząstki niebieskie, czerwone i zielone występowały w mniejszej liczbie.

Kształt

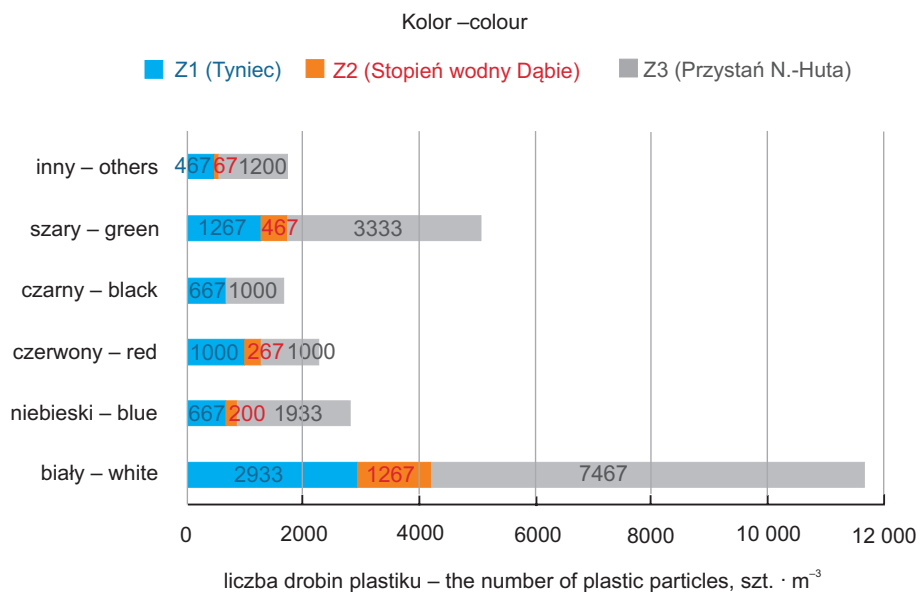
Na podstawie kształtu wyróżniono cztery grupy odpadów z tworzyw sztucznych: fragmenty, folie, włókna oraz granulki (ryc. 8). We wszystkich zastoiskach nie stwierdzono obecności pianek.

Fragmenty tworzyw sztucznych, które powstają w wyniku rozdrobnienia lub ścierania i starzenia się większych elementów, stanowiły ponad 70% wszystkich kształtów. Mniejszą zawartością odznaczały się granulki (15,9%) oraz folia (7,4%). Najmniej licznym typem cząstek okazały się włókna (2,9%).

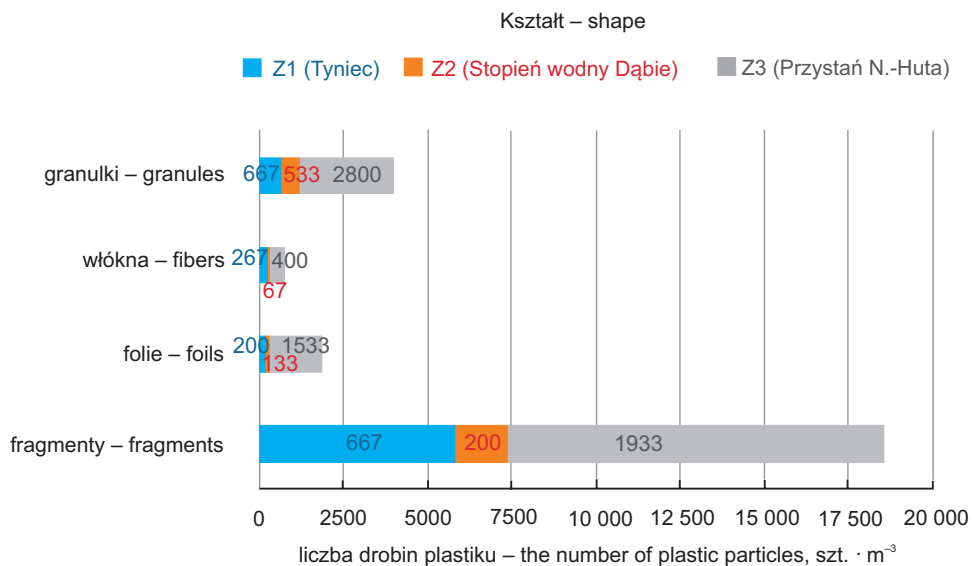
Istniała istotna różnica między kształtem cząstek znalezionych w zastoiskach. Było to spowodowane znacznie mniejszą liczbą włókien oraz folii, które zawarte były tylko w 10,3% cząstek w porównaniu z pozostałymi dwiema postaciami (ANOVA, $p = 0,04$). Lokalizacja istotnie wpłynęła na kształt znalezionych cząstek. We wszystkich miejscach dominującym typem cząstek były fragmenty, z tym, że wpływ urbanizacji był wyraźny dla tych kształtów (Tukey, $p = 0,03$). Włókna w porównaniu z folią były liczniejszym typem cząstek w miejscu Z1, chociaż nie zaobserwowano różnic między liczbą włókien znalezionych między tymi miejscami (Tukey, $p > 0,05$).

W Tamizie Horton i in. (2017) zidentyfikowali tworzywa sztuczne głównie w postaci fragmentów i mikrowłókien. Jako najpowszechniejsze typy polimerów podali poliester/politereftalan etylenu (PET) oraz polipropylen (PP). Ravit i in. (2021) wykazali, że w rzekach przepływających przez silnie zurbanizowane tereny najczęściej występującym kształtem mikroplastiku były fragmenty, a następnie pianka powstała w wyniku rozpadu elementów styropianowych. Zawartość folii i włókien była najmniejsza. Na terenach zurbanizowanych Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, Nocoń wraz ze współautorami (2018) zaobserwowali, że typowymi składnikami mikroplastików były fragmenty folii. Włókna, granulki i drobinny o nieregularnym kształcie występowały natomiast rzadziej.

Mani i in. (2015) znaleźli różne kształty mikrodrobin plastiku, w tym nieprzezroczyste sferule (45,2%), fragmenty (37,5%), przezroczyste kuleczki (13,2%) i włókna (2,5%). Autorzy ci wykazali, że prawie 70% sferul składało się z usieciowanego polistyrenu. Polymer ten okazał się dominującym (29,7%) nad polipropylem (16,9%).



Ryc. 7. Liczba cząstek plastiku o różnym kolorze w analizowanych zastoiskach
Fig. 7. The number of plastic particles of different color in the analyzed stagnation



Ryc. 8. Liczba cząstek plastiku o różnym kształcie w analizowanych zastoiskach
Fig. 8. The number of plastic particles of various shapes in the analyzed stagnation

Ilość i źródło mikroplastiku

Podczas trzech serii badań wydzielono z Wisły 378 drobin plastiku, co w przeliczeniu na 1 m³ wody dało 25200 sztuk MP. Na terenie położonym w Bielańsko-Tynieckim Parku Krajobrazowym zawartość fragmentów tworzyw sztucznych wynosiła 7000 sztuk w 1 m³ wody. W zastoisku usytuowanym na przystani w Nowej Hucie liczba polimerów wzrosła o 130%, co jednoznacznie wskazuje na wpływ miasta Krakowa na ten rodzaj zanieczyszczeń. Na rycinie 9 zilustrowano przykłady mikroplastiku (tj. fragmenty, granulki, fiolki, włókna), jakie zaobserwowano w próbkach wody zmieszanej z materią organiczną.

W Wiśle w obrębie Krakowa 84% odzyskanych mikrodrobin została uznana za plastik wtórny, tj. podzielony na większe elementy. Pomiędzy zastoiska-

mi Z2 i Z3 stwierdzono statystycznie istotną różnicę w liczbie mikrocząstek pochodzenia wtórnego (Tukey, $p = 0,03$). We wszystkich próbkach stwierdzono obecność drobin pierwotnych, tj. granulki. Ilość plastiku pierwotnego była podobna w zastoiskach Z1 i Z2 i zwiększyła się pięciokrotnie w obrębie Krakowa. Na rycinie 10 przedstawiono odzyskane granulki: okrągłe elementy zabawek oraz kulki styropianu, czyli polistyrenu w formie spienionej. Te ostatnie stanowiły 99% granulki i występowały na wszystkich stanowiskach. Również Cedro i Cleary (2015) wskazali ten polimer jako dominujący w próbkach wody słodkiej w Irlandii.

Jeszcze do niedawna jako najbardziej powszechne w próbkach wody słodkiej identyfikowano mikrokulki z PE występujące np. w peelingu do twarzy. Te sferu-



Ryc. 9. Przykłady mikrodrobin plastiku odzyskanych z Wisły a) 13.07.2021 r., b) 18.09.2021 r.; kratka 5 × 5 mm (Autor: Ewa Dacewicz)

Fig. 9. Examples of microplastics recovered from the Vistula River a) 13.07.2021, b) 18.09.2021; 5 × 5 mm grid (Author: Ewa Dacewicz)



Ryc. 10. Przykłady mikrogranulek plastiku a) okrągły element zabawek, b) kulki styropianu; kratka 5 × 5 mm (Autor: Ewa Dacewicz)

Fig. 10. Examples of plastic microgranules a) round toy element, b) polystyrene balls; 5 × 5 mm grid (Author: Ewa Dacewicz)

le stanowiły 60% mikrodrobin plastiku znajdujących się w rzekach Ren oraz Ottawa (Schmidt i in., 2020). Od kilku lat wzbogacanie kosmetyków w mikroperleki z tworzyw sztucznych jest zakazane w całej Unii Europejskiej. W przedmiotowych badaniach Autorzy wskazali styropian jako główne źródło granulek mikroplastiku w wodach Wisły.

PODSUMOWANIE

Badania potwierdziły znaczenie przepływających przez tereny poddane silnej antropopresji rzek jako ognisk zanieczyszczeń mikrodrobinami plastiku. Wykazano, że wody powierzchniowe w Krakowie zawierają zarówno mezo-, jak i mikroplastik. Większość drobin tworzyw sztucznych znalezionych w Wiśle w obrębie Krakowa została uznana za plastik wtórny. 16% wyizolowanych cząstek stanowił plastik pierwotny, tj. granulki styropianu. Odzyskane cząstki tworzyw sztucznych zidentyfikowano także jako fragmenty (pochodzące z większych przedmiotów), włókna (pochodzące z tkanin syntetycznych) lub folie (elastyczne i bardzo cienkie, pochodzące z dużych materiałów opakowaniowych). Polistyren i polietylen były dominującymi wykrytymi polimerami. Stwierdzono, że liczba cząstek mikrodrobin plastiku wyizolowana w zastoisku w Nowej Hucie wzrosła o 130% w stosunku do liczby cząstek tworzyw sztucznych pochodzących z zastoiska w Tyńcu, co oznacza silny wpływ miasta na ten rodzaj zanieczyszczeń. Przedmiotowe badania wskazują na potrzebę identyfikacji źródeł mikrodrobin plastiku oraz określenia stopnia ich szkodliwości dla ekosystemów wodnych.

FINANSOWANIE

Praca została sfinansowana z funduszu MNiSW za rok 2021 dla Uniwersytetu Rolniczego im. H. Kołłątaja w Krakowie oraz dla Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

BIBLIOGRAFIA

Bajt, O. (2021). From plastics to microplastics and organisms. *FEBS Open bio*, 11(4), 954–966.
Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R. (2011). Accumulation

of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.*, 45(21), 9175–9179.

Cedro, A., Cleary, J. (2015). Microplastics in Irish freshwaters: a preliminary study. In: *Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Science and Technology*, Rhodes, Greece, 3, 1666–1669.

Chubarenko, I., Esiukova, E., Khatmullina, L., Lobchuk, O., Grave, A., Kilesa, A., Haseler, M. (2020). From macro to micro, from patchy to uniform: Analyzing plastic contamination along and across a sandy tide-less coast. *Marine Pollution Bulletin*, 156, 111198.

Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12), 2588–2597.

Dalu, T., Banda, T., Mutshekwa, T., Munyai, L.F., Cuthbert, R.N. (2021). Effects of urbanisation and a wastewater treatment plant on microplastic densities along a subtropical river system. *Environ. Sci. and Pollution Res.*, 1–10.

Dyrektywa...2009. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/147/WE z dnia 30 listopada 2009 r. w sprawie ochrony dzikiego ptactwa.

Fendall, L.S., Sewell, M.A. (2009). Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin*, 58(8), 1225–1228.

Gao, D., Li, X.Y., Liu, H.T. (2020). Source, occurrence, migration and potential environmental risk of microplastics in sewage sludge and during sludge amendment to soil. *Sci. Total Environ.*, 742, 140355.

Gatidou, G., Arvaniti, O.S., Stasinakis, A.S. (2019). Review on the occurrence and fate of microplastics in Sewage Treatment Plants. *J. Hazardous Materials*, 367, 504–512.

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. *Environ. Sci. Technol.*, 46(6), 3060–3075.

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.

Jiang, Y., Yang, F., Kazmi, S.H., Zhao, Y., Chen, M., Wang J. (2022) A review of microplastic pollution in seawater, sediments and organisms of the Chinese coastal and marginal seas. *Chemosphere*, 286, 131677.

Kershaw, P.J., Turra, A., Galgani, F. (2019). Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter and microplastics in the ocean, 1–123.

- Khalid, N., Aqeel, M., Noman, A., Khan, S.M., Akhter, N. (2021). Interactions and effects of microplastics with heavy metals in aquatic and terrestrial environments. *Environ. Pollution*, 290, 118104.
- Kosuth, M., Mason, S.A., Wattenberg, E.V., 2018. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLoS One* 13, 1–18.
- Leslie H.A., Moester M., de Kreuk M., Vethaak A. (2017). Verkennende studie naar lozing van microplastics door rwzi's H₂O, 14/15 45–47.
- Li, X., Chen, L., Mei, Q., Dong, B., Dai, X., Ding, G., Zeng, E.Y. (2018). Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Res.*, 142, 75–85.
- 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.
- Magnusson, K., Norén, F. (2014). Screening of microplastic particles in and down stream a wastewater treatment plant, Swedish Environmental research Institute, Report, 1–20.
- Mani, T., Hauk, A., Walter, U., Burkhardt-Holm, P. (2015). Microplastics profile along the Rhine River. *Scientific Reports*, 5(1), 1–7.
- Mason, S.A., Welch, V.G., Neratko, J. (2018). Synthetic polymer contamination in bottled water. *Frontiers in Chemistry*, 6, 407.
- Mintenig, S.M., Int-Veen, I., Löder, M.G., Primpke, S., Gerdt, G. (2017). Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res.*, 108, 365–372.
- Mintenig, S.M., Löder, M.G.J., Primpke, S., Gerdt, G. (2019). Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Sci. Total Environ.* 648, 631–635.
- Nam, H.C., Park, W.H., (2020) Aliphatic Polyester-Based Biodegradable Microbeads for Sustainable Cosmetics. *ACS Biomaterials Sci. Eng.*, 6(4), 2440–2449.
- Nel, H.A., Dalu, T., Wasserman, R.J., Hean, J.W. (2019). Colour and size influences plastic microbead underestimation, regardless of sediment grain size. *Sci. Total Environ.*, 655, 567–570.
- Nocoń, W., Moraczewska-Majkut, K., Pałka, M., Wiśniowska, E. (2018). Mikroplastik w wodzie – stopień zanieczyszczenia i zagrożenia związane z obecnością tych mikrozanieczyszczeń. *Technologia Wody*, 4 (60), 24–29.
- Nocoń, W., Moraczewska-Majkut, K., Wiśniowska, E. (2018). Microplastics in surface water under strong anthropopression. *Desal. and Water Treatment*, 134, 174–181.
- Raju, S., Carbery, M., Kuttykattil, A., Senthirajah, K., Lundmark, A., Rogers, Z., Palanisami, T. (2020). Improved methodology to determine the fate and transport of microplastics in a secondary wastewater treatment plant. *Water Res.*, 173, 115549.
- Ravit, B., Cooper, K., Moreno, G., Buckley, B., Yang, I., Deshpande, A., Hsieh, A. (2017). Microplastics in urban New Jersey freshwaters: distribution, chemical identification, and biological affects. *AIMS Environ. Sci.*, 4, 809–826.
- Reynolds, C., Ryan, P.G. (2018). Micro-plastic ingestion by waterbirds from contaminated wetlands in South Africa. *Marine Pollution Bulletin*, 126, 330–333.
- Rolsky, C., Kelkar, V., Driver, E., Halden, R.U. (2020). Municipal sewage sludge as a source of microplastics in the environment. *Current Opinion in Environ. Sci. Health*, 14, 16–22.
- Rozporządzenie...2016. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 grudnia 2016 r. w sprawie ochrony gatunkowej zwierząt, Dz.U. 2016 poz. 2183.
- Schmitt, R.J., Bizzi, S., Castelletti, A. (2016). Tracking multiple sediment cascades at the river network scale identifies controls and emerging patterns of sediment connectivity. *Water Resources Research*, 52(5), 3941–3965.
- Schmidt, C., Kumar, R., Yang, S., Büttner, O. (2020). Microplastic particle emission from wastewater treatment plant effluents into river networks in Germany: loads, spatial patterns of concentrations and potential toxicity. *Sci. Total Environ.*, 737, 139544.
- 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 Res.* 129, 154–162.
- Talvitie, J., Mikola, A., Heinonen, M., Koistinen, A. (2017). How well is microlitter purified from wastewater? A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plan, *Water Res.*, 109, 164–172.
- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W., Russell, A.E. (2004). Lost at sea: where is all the plastic? *Science*, 304(5672), 838–838.
- Tibbetts, J., Krause, S., Lynch, I., Sambrook Smith, G.H. (2018). Abundance, distribution, and drivers of microplastic contamination in urban river environments. *Water*, 10(11), 1597, 1–14.
- Thushari, G.G.N., Senevirathna, J.D.M. (2020) Plastic pollution in the marine environment. *Heliyon*, 6(8), E04709.

- Tong, H., Jiang, Q., Hu, X., Zhong, X. (2020). Occurrence and identification of micro plastics in tap water from China. *Chemosphere* 252, 126493.
- Typiak, J. (2017). Zagrożenia jakie stwarzają plastik i mikroplastiki dla ptaków morskich. <http://pke.gdansk.pl/wp-content/uploads/2017/03/W6-Zagro%C5%BCenia-jakie-stwarzaj%C4%85-plastiki-i-mikroplastiki-dla-ptak%C3%B3w-morskich-wyk%C5%82ad.pdf>
- Wendt-Potthoff, K., Avellán, T., van Emmerik, T., Hamester, M., Kirschke, S., Kitover, D., Schmidt, C. (2020). Monitoring Plastics in Rivers and Lakes: Guidelines for the Harmonization of Methodologies, 1–108.
- Windsor, F.M., Tilley, R.M., Tyler, C.R., Ormerod, S. J. (2019). Microplastic ingestion by riverine macroinvertebrates. *Sci. Total Environ.*, 646, 68–74.
- Zhang, S., Wang, J., Liu, X., Qu, F., Wang, X., Wang, X., Li, Y., Sun, Y. (2019) Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects. *Trends in Analytical Chemistry*, 111, 62–72. <https://m.facebook.com/labeledziedkrakow/posts> (dostęp 15.12.2021)

MICROPLASTIC AND MESOPLASTIC IN STAGNATION OF THE VISTULA WATER IN HIGHLY URBANIZED AREAS OF THE KRAKOW POVIAT – PRELIMINARY RESEARCH

ABSTRACT

Aim of the study

The aim of the study was to analyze the occurrence of plastic particles in the waters of the Vistula River within Kraków.

Material and methods

The presence of micro- and mesoplastic substances in the collected water samples was determined. The amount, origin (primary / secondary), color, shape and size for all plastic particles were determined.

Results and conclusions

In all the tested Vistula pools, secondary plastic particles fragmented from larger plastics were found. Based on the size, 2 main groups are distinguished: microplastic (MP) and mesoplastic (MSP). Based on the color of the particles, 5 main groups of MPs were distinguished that were found in the water of the Vistula: blue, white, red, gray and black. Based on the shape, 4 main groups of MP were distinguished: fragments, granules, films and fibers. This study highlights the importance of large municipal rivers as a source of plastic particles. It has been shown that the surface water of Kraków contain MP and MSP, which may have an adverse effect incl. water birds living in the Vistula stagnation.

Keywords: microplastic, mesoplastic, surface water