



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Tartu Kollidž

**MIKROPLASTI SISALDUS EESTIS
TOODETUD PUDELIVEES
MICROPLASTIC CONCENTRATION IN ESTONIAN
BOTTLED WATER**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Keith Neilant
Üliõpilaskood: 192373NAEM
Juhendaja: Jane Raamets

Tartu
2021

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“24” mai 2021.

Autor: Keith Neilant

/allkirjastatud digitaalselt/

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“24” mai 2021.

Juhendaja: Jane Raamets

/allkirjastatud digitaalselt/

Kaitsmisele lubatud

“24” mai 2021.

Kaitsmiskomisjoni esimees Annely Kuu

/allkirjastatud digitaalselt/

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Keith Neilant (sünnikuupäev: 05.05.1993)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Mikroplastide sisaldus Eestis toodetud joogivees,

mille juhendaja on Jane Raamets,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

¹*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

Keith Neilant

/allkirjastatud digitaalselt/

24.05.2021

TalTech Tartu Kolledž

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Keith Neilant, 192373NAEM
Õppekava, peeriala: NAEM06/21 - Tööstusökoloogia
Juhendaja: lektor Jane Raamets, +372 55 61 33 44

Lõputöö teema:

Mikroplasti sisaldus Eestis toodetud pudelivees
Microplastic concentration in Estonian bottled water

Lõputöö põhieesmärk:

Selgitada välja Eestis toodetud pudelivee mikroplasti sisaldus ja analüüsida võimalikke saaste allikaid.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusega tutvumine ja kirjanduse ülevaate koostamine	Märts 2021
2.	Katsete läbiviimine ning materjali ja meetodika osa koostamine	Aprill 2021
3.	Tulemuste, järelduste ning arutelu kirjutamine	Mai 2021
4.	Lõputöö viimistlemine	Mai 2021

Töö keel: eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "24" mai 2021a

Üliõpilane: Keith Neilant /allkirjastatud digitaalselt/ "24" mai 2021a

Juhendaja: Jane Raamets /allkirjastatud digitaalselt/ "24" mai 2021a

Programmijuht: Annely Kuu /allkirjastatud digitaalselt/ "24" mai 2021a

SISUKORD

Lühendite loetelu	6
SISSEJUHATUS.....	8
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	10
1.1 Mikroplasti definitsioon	10
1.2 Mikroplasti allikad	12
1.2.1 Primaarsete mikroplastide allikad.....	13
1.2.2 Sekundaarsete mikroplastide allikad.....	14
1.2.3 Reoveepuhastid mikroplasti allikana	17
1.3 Mikroplast joogivees.....	18
1.3.1 Mikroplast kraanivees.....	20
1.3.2 Mikroplast pudelivees	22
1.3.3 Mikroplastide allikad pudelivette	26
1.4 Mikroplastide tarbimise ulatus	29
1.5 Mikroplast ja sellest tulenev oht inimese tervisele.....	31
2. MATERJAL JA METOODIKA	34
2.1 Proovide kogumine ja ettevalmistus	34
2.2 Mikroplastide eraldamine	35
2.3 Analüüsi meetodid	39
3. TULEMUSED	41
4. ARUTELU JA JÄRELDUSED	46
KOKKUVÕTE.....	52
SUMMARY	54
KASUTATUD KIRJANDUS	56
Lisa 1 Filtrite kaalumise ja saaste kaalu leidmine.....	71

Lühendite loetelu

ABS – akrüülnitriilbutadiienstüreen

ATR – nõrgendatud täielik sisepeegeldus (ingl *Attenuated Total Reflectance*)

EDX – energiadispersiivne röntgenspektroskoop

FPA – lamemaatriksandur (ingl *Focal Plane Array*)

FTIR – Fourier' teisendusega infrapunaspetsroskoop

HDPE – suure tihedusega polüetüleen

LDPE – madala tihedusega polüetüleen

PA – polüamiid

PAA – polüakrüülhape

PAH – polütsükliilised aromaatsed süsivesinikud

PAM – polüakrüülamiid

PBDE – polübroomitud difenüüleeter

PC – polükarbonaat

PCB – polüklooritud bifenüül

PE – polüetüleen

PES – polüester

PET – polüetüleentereftalaat

PEVA – polüetüleen-vinüülatsetaat

PFA – paraformaldehüüd

PO – polüolefiin

PP – polüpropüleen

PPTA – polü(para-fenüleentereftalamiidi)

PS – polüstüreen

PTFE – polütetrafluoroetüleen

PU – polüuretaan

PVC – polüvinüülkloriid

PVDC – polüvinülideenkloriid

PVPP – polüvinüülpolüpürrolidooni

SBR – stüreenbutadien

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

WHO – Maailma Terviseorganisatsioon

SISSEJUHATUS

Plasti ülemaailmne tootmine on pidevalt kasvanud – 1995. aastal oli globaalne keskmine plastitoodang 1,5 miljonit tonni, 2013. aastal 299 miljonit tonni ning 2019. aastaks tõusis number 368 miljoni tonnini (Statista, 2020). Plastide kasutamisel on mitmesuguseid eeliseid erinevates sektorites, sealhulgas tervishoius, põllumajanduses, transpordis, ehituses ja pakendamises (PlasticsEurope, 2019). Plastid on küll väga vastupidavad, kuid ligikaudu 33% aastas toodetud plastist ei ole korduvkasutatav ning visatakse ära 12 kuu jooksul pärast valmistamist (Koelmans, Gouin, Thompson, Wallace, & Arthur, 2013). Paratamatult satub suur osa plastist looduskeskkonda. Plastide kontrollimatu keskkonda viimine koos nende vastupidavuse, kerguse ja keskkonnas püsivusega on põhjustanud väikeste plastfragmentide, ehk mikroplastide, kiire leviku terves biosfääris. Globaalse probleemina on see pälvinud teadlaste, poliitikakujundajate ja avalikkuse tähelepanu.

Tänaseks on plastireostust keskkonnas laialdaselt dokumenteeritud ning mikroplaste tuvastatud Maa biosfääri kõige kaugematest ja kõrvalisematest paikadest, mille suhtes kohaldatakse rangeid keskkonnakaitse meetmeid (Gonzalez-Pleiter et al., 2020). Mikrokiud hõljuvad sise- ja välisõhus ning settivad siseruumide tolmus (Dris et al., 2017). Mikroplaste leidub kõikjal merekeskkonnas (Alimba & Faggio, 2019) sealhulgas rannikualadel (Garcés-Ordóñez, Espinosa, Cardoso, Issa Cardozo, & Meigikos dos Anjos, 2020) ja süvamere setetes (Zhang et al., 2020) ning jõgede ja järvede pinnavees ja setetes (Lambert & Wagner, 2017). Lisaks looduskeskkonnale on mikroplastide olemasolu täheldatud toiduainetes ja jookides: puu- ja köögiviljades (Conti et al., 2020), suhkrus ja meetoodetes (Liebezeit & Liebezeit, 2013), soolas (Peixoto et al., 2019) ja õlles (Liebezeit & Liebezeit, 2014). Viimaste aastate jooksul on teadlased leidnud mikroplaste ka kraaniveest (Mintenig, Löder, Primpke, & Gerdts, 2019) ja pudeliveest (Mason, Welch, & Neratko, 2018; Zhou et al., 2021).

Pudelivees sisalduvatele mikroplastidele keskenduvad uuringud on kasinad ja napib teaduslikku infot mikroplastide tarbimise ohtlikkuse kohta pikaajalisel kokkupuutel (Heinlaan, 2017). Eestis ei ole varasemalt mikroplastide sisaldust pudelivees uuritud ning probleemi tõsidust teadvustatud, mistõttu peetakse Eesti joogivee olukorda kaardistavaid teadustöid vajalikeks (*Ibid*). Vaatamata sellele kasvab pudelivee tarbimine iga aastaga (Saku Õlletehase AS, 2017). Varasemad turu-uuringud on leidnud, et 72% eestimaalastest tarbib pudelivett (Noop & Riivits-Arkonsuo, 2007) ning on täheldatud, et eriolukorra kehtestumise järel suurenes nõudlus pudeliveele märkimisväärselt (Vedru, 2020). Pastak ja Vahur (2017) sõnul tarbis 869 küsitletust

pudelivett joogiks "mõnikord" 81%, kuid ligi pooled vastanutest ei osanud pudelivee tervisemõjude kohta vastust anda.

Maailma Terviseorganisatsioon (WHO, 2019) teatas vajadusest uurida plasti võimalikke mõjusid inimeste tervisele pärast seda, kui Mason et al. (2018) leidsid oma töös mikroplaste 259 testitud pudeliveest 93%. Teadmised mikroplastidega kokkupuute tasemest ja toimest inimesele on endiselt vähene, kuid erinevad loomadel läbiviidud katsed näitavad mikroplastidega seotud toksilisuse, füüsiliste kahjustuste ja mikroobsete patogeenide ohtu (Koelmans et al., 2019). Need mõjud on tõenäoliselt annusest sõltuvad (*Ibid*). Seega ehkki mikroplastidega kaasnevad potentsiaalsed ohud, tuleb kõigepealt hinnata praegust kokkupuute taset, sealhulgas igapäevaselt tarbitava joogivee kaudu.

Käesoleva magistritöö eesmärgiks on välja selgitada Eestis toodetud pudelivee mikroplasti sisaldus ja analüüsida võimalikke saaste allikaid. Vastavalt eesmärgile seati neli hüpoteesi:

- 1) Kõikide Eesti kaubamärkide pudelivesi sisaldab mikroplasti
- 2) Mikroplasti sisaldus Eestis toodetud pudelivees on seotud pudeli materjaliga
- 3) Mikroplasti sisaldus Eestis toodetud pudelivees sõltub vee allikast
- 4) Mikroplasti sisaldus Eestis toodetud pudelivees ei ole oluline terviserisk

Töö jaguneb neljaks peatükiks. Eesmärgi saavutamiseks defineeritakse kirjanduse ülevaates mikroplasti mõiste ning tuuakse välja põhilised mikroplasti allikad keskkonnas. Analüüsitakse mikroplasti olemasolu joogivees. Antakse ülevaade varasematest kraani- ja pudelivee uuringutest ning nende tulemustest ja olulisematest leidudest. Kirjeldatakse mikroplastidega kokkupuute ulatust toidu ja joogivee kaudu ning tuuakse välja võimalikud tarbitava mikroplasti koguseid. Selgitatakse mikroplastidega kaasnevaid potentsiaalseid terviseohte.

Teises peatükis tutvustatakse lähemalt uurimistöö läbiviimiseks kasutatud materjali ja meetodikat. Töö empiirilises osas viiakse läbi katse Eestis toodetud pudeliveega. Uuritakse Eestis toodetud pudelivett ning selle mikroplasti sisaldust. Kokku võetakse 62 proovi 30 erinevast pudelist. Mikroplastide eraldamiseks kasutatakse bengaalpunast ning visuaalseks analüüsiks stereomikroskoopi. Leitakse pudelivees olev saaste kaal kasutades analüütilist kaalu ning MS Excel programmi. Töö kolmandas peatükis käsitletakse uuringu tulemusi ning neljandas peatükis arutletakse töö tulemuste üle ja tehakse nende põhjal järeldused. Töös kasutatakse läbivalt APA 6 stiilis viitamist.

Märksõnad: pudelivesi, joogivesi, mikroplast, saasteained, magistritöö

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Mikroplasti definitsioon

Ainulaadsed omadused nagu kerge kaal, tõmbetugevus, vastupidavus, korrosioonikindlus ja hea elektriisolatsiooni võime muudavad plastid tööstuslikes oludes kasulikuks, kuid loodusesse sattumisel toovad endaga kaasa erinevaid keskkonnaprobleeme (Thompson, Moore, vom Saal, & Swan, 2009). Suurenenud tootmiskiirus, madal ringlussevõtu määr ja vähene lagunemisvõime on viinud plastide kogunemisele keskkonda murettekitava kiirusega (Boyle & Örmeci, 2020). Läbi bioloogiliste, füüsikaliste ja keemiliste protsesside lagunevad plastid väiksemateks osakesteks, mida kutsutakse mikroplastideks (Thompson et al., 2004).

Keskkonnas leiduvad mikroplastid on väga heterogeenne rühm osakesi, mis erinevad suuruse, kuju, keemilise koostise ja eritiheduse poolest ning pärinevad paljudest erinevatest allikatest (Duis & Coors, 2016). Kuigi mikroskaalal plastosakesi täheldati merekeskkonnas esmakordselt 1970. aastate alguses (Buchanan, 1971; Carpenter & Smith, 1972), siis alles 2004. aastal pärast Thompson et al. (2004) uuringut hakati mõistet "mikroplast" laialdasemalt kasutama. Esialgu keskendus nii teaduslik kui ka avalik tähelepanu pigem suurematele plastjätmetele, kuid viimastel aastatel on väiksemad plasti osakesed leidnud laialdasemat kõlapinda teaduslikes ringkondades ning mikroplastidest on saanud arenev uurimisvaldkond (Duis & Coors, 2016).

Arvukates uuringutes on püütud mikroplaste määratleda ja klassifitseerida, kuid rahvusvaheliselt tunnustatud definitsiooni ei ole kokku lepitud (Barboza & Gimenez, 2015). Ameerika Ühendriikide Riikliku Ookeani- ja Atmosfäärivalitsuse (NOAA) korraldatud esimesel rahvusvahelisel mikroplastide tööseminaril leiti, et mõiste "mikroplast" peaks hõlmama plasti osakesi, mille suurim mõõde jääb alla 5 mm (Arthur, Baker & Bamford, 2009). Euroopa Liit võttis merestrateegia raamdirektiivi raames vastu NOAA definitsiooni ja seadis mikroplastide suuruse ülempiiriks 5 mm (Galgani et al., 2015). Alumist suuruse piiri ei ole paljud autorid määratlenud, kuid 5 mm ülempiir on siiski üldtunnustatud, kuna sellises suuruses osakesi suudavad organismid hõlpsalt neelata (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection [GESAMP], 2015).

Ehkki suuruse järgi klassifitseerimiseks ei ole teaduslikku alust, põhineb see üldisel üksmeel ja praktilist kasu silmas pidades põhjustel (Frias & Nash, 2019). Näiteks viidatakse mõnes uuringus mikroplastide väikseimale suuruse piirmäärale 333 µm, mis

põhineb veesambast planktoni ja prahi kogumiseks kasutatava filtri võrgu suurusel (Arthur et al., 2009). Kindla kokkulepitud määratluse ja klassifitseerimise puudumine võib põhjustada segadust ning ohustada teadusuuringute arengut ja leevendusmeetmeid (Hartmann et al., 2019). Erinevate meetodite, suurusklasside ja ühikute kasutamine raskendab tulemuste võrdlemist (*Ibid*). Väikesed erinevused uuritud osakeste suuruses võivad viia väga erinevate tulemusteni (Lassen et al., 2015).

Terminoloogia on ebaselge ja vastuoluline just suurusklasside osas (Hartmann et al., 2019). GESAMP (2015) tegid ettepaneku, et mõiste "mikroplast" määratletaks ümber kui osake <1 mm, et hõlmata ainult mikromeetri skaalal olevaid osakesi ning 1–250 mm suuruseid osakesi defineerida kui mesoplaste. Lambert, Sinclair, ja Boxall (2014) määratlesid makroplastid >5 mm, mesoplastid ≤5 kuni >1 mm, mikroplastid ≤1 mm kuni >0,1 µm ja nanoplastid ≤0,1 µm. Allika, suuruse, värvi ja kuju erinevustele tuginedes pakkusid eksperdid Hartmann et al. (2019) hiljuti välja määratluse ja klassifikatsiooni raamistiku plastide jaoks, kus töid ka välja soovitatava suuruste jaotuse: nanoplastid (1 kuni < 1000 nm), mikroplastid (1 kuni <1000 µm), mesoplastid (1 kuni <10 mm) ja makroplastid (1 cm ja suuremad). Keskkonnaproovides olevat plasti saab hetkel tuvastada kuni 1 µm, kuid metodoloogiliste piirangute tõttu tuvastavad vähesed keskkonnauuringud osakesi, mis on väiksemad kui 50 µm (Imhof et al., 2016).

Raskused ja segadus suuruste määramise ning proovide võtmisega on pannud üldsust mikroplaste defineerima "väikeste" plasti osakestena, tuginemata kindlale suurusvahemikule (GESAMP, 2015). Killud, graanulid, pärlid, niidid, kiud, purunenud servad ja ebakorrapärased tükikesed on mikroplastide levinumad vormid keskkonnas (Phuong et al., 2016). Sünteetilisest kiududest ja mikropärlitest räägitakse sagedamini nende laia leviku tõttu seoses igapäevaste tegevustega (Kosuth, Mason, & Wattenberg, 2018; Wang, Taylor, Sharma, & Flury, 2018). Mikroplasti kuju ja suuruse määrab plasti algne vorm, lagunemise ja erosiooni protsess ning viibimisaeg keskkonnas (Yang, Zhang, Kang, Wang, & Wu, 2021). Plasti servad on teravad lühikese ning siledad pikema viibimisaja korral (Rodríguez-Seijo & Pereira, 2017).

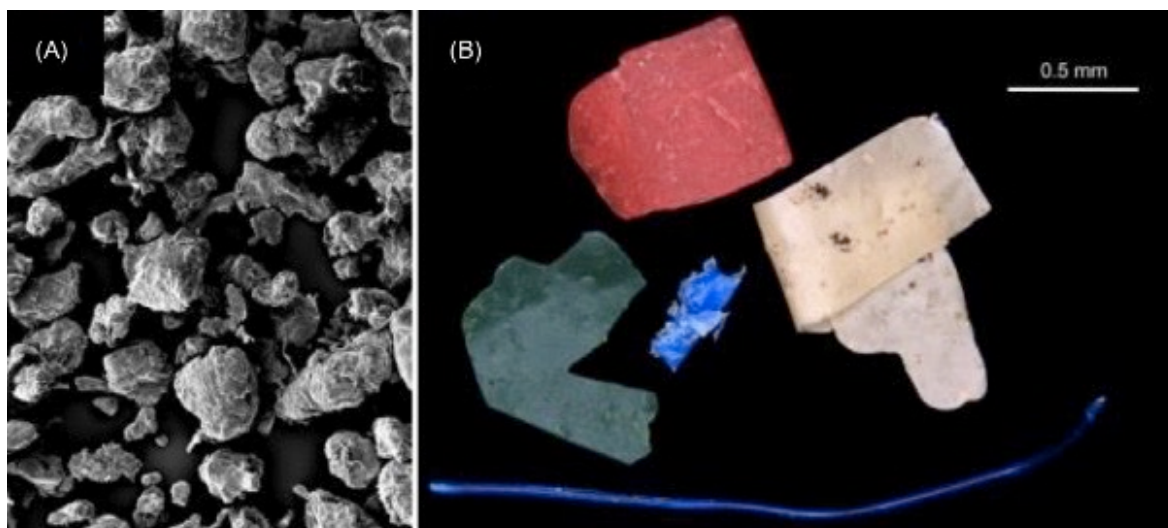
Ka mikroplastide koostise osas puudub ühtne määratlus (WHO, 2019). Suur osa uuringuid keskenduvad sünteetilisest polümeeridest valmistatud osakestele ning ei kasuta Rahvusvahelise Standardiorganisatsiooni (ISO) definitsiooni, mis välistab elastomeerid (*Ibid*). Reaktsioonivõime, ebakorrapärane suurus ja kuju ning suur pinna ja mahu suhe muudavad mikroplastid äärmiselt dünaamiliseks, mõjutades osakeste biosaadavust keskkonnas ning raskendades proovide võtmist ja osakeste kvantifitseerimist (Boyle & Örmeci, 2020).

1.2 Mikroplasti allikad

Enamik mikroplastidele keskenduvatest uuringutest on läbi viidud merekeskkonnas, mille käigus on tuvastatud, et keskkonda juhitakse tunduvalt rohkem plasti kui praegused meetodid registreerivad (Da Costa, Duarte, & Rocha-Santos, 2017). Plast võib ookeanis püsida sadu aastaid algsel kujul ja veelgi kauem väikeste osakestena, mis tähendab, et plasti kogus ookeanis kumuleerub aja jooksul (Ocean Conservancy, 2015). Mikroplasti kontsentratsiooni kohta maismaal on vähe andmeid (Lambert et al., 2014), kuid arvatakse, et mikroplastide hulk magevees ja maismaal võib olla suurem kui ookeanites (Hurley & Nizzetto, 2018). Horton, Walton, Spurgeon, Lahive, ja Svendsen (2017) oletavad, et maismaal võib plasti kogus olla 4–23 korda suurem.

Mikroplastid suudavad globaalses biosfääris kiiresti levida oma vastupidavuse ja kerguse tõttu (Galafassi, Nizzetto, & Volta, 2019). Tuul, vihmavesi ja jõevool suudavad hõlpsasti transportida maismaal tekkinud mikroplaste meredesse ja ookeanidesse (*Ibid*). Maismaal kinnitub osa mikroplastidest pinnases ning teine osa pinnase pealmises kihis siseneb äravooluga veekogusse (Bergmann et al., 2019; Hurt, O'Reilly, & Perry, 2020). Hinnanguliselt pärineb ligikaudu 75–90% merekeskkonna plastijäätmetest maismaalt ja 10–25% ookeanipõhistest allikatest (Andrady, 2011; Mehlhart & Blepp, 2012). Kuigi plastireostus on ülemaailmne probleem, näitavad uuringud, et umbes 60% plastiprahist satub ookeani viiest riigist: Hiina, Indoneesia, Tai, Vietnam ja Filipiinid (Jambeck et al., 2015).

Paljud igapäevased tegevused aitavad kaasa loendamatu mikro- ja nanoplastide kogustele keskkonnas (Kosuth et al., 2018). Vastavalt tekkeviisile jagatakse mikroplastid kahte kategooriasse: primaarsed ja sekundaarsed (Cole, Lindeque, Halsband, & Galloway, 2011). Primaarsed mikroplastid on toodetud ja keskkonda lastud mikrosuuruses ning sekundaarsed mikroplastid tulenevad suuremate plastmaterjalide lagunemisest (joonis 1.1) (Koelmans et al., 2013). Üldiselt on primaarsetel mikroplastidel määratletud kuju, suurus ja tihedus (Duis & Coors, 2016). Makroplastide ja mesoplastide lagunemine toob kaasa ebaregulaarse kuju, suuruse ja tiheduse ning erineva keemilise koostise (*Ibid*). Looduses ei ole võimalik primaarseid mikroplaste sekundaarsetest eristada, välja arvatud juhul kui nad võtavad sfäärilise kuju, mis loodusliku lagunemise käigus tõenäoliselt ei juhtu (Isobe, 2016).



Joonis 1.1 Pildid mikroplastiproovidest. A) Kosmeetikatoodetest eemaldatud polüetüleen (PE) osakesed. B) Mikroplastide killud Suurbritanniast, Plymouthi rannajoonelt. Märkus: skaalariba kehtib mõlema pildi kohta (Napper & Thompson, 2018)

Arvestades keskkonda sattuvate makroplastide suurt hulka, eeldatakse, et enamik mikroplastidest on tekkinud suuremate esemete lagunemisest (Hidalgo-Ruz, Gutow, Thompson, & Thiel, 2012). Leidub vähe kvantitatiivseid andmeid primaarse ja sekundaarse mikroplasti suhtelise panuse kohta keskkonnas (Koelmans et al., 2013).

1.2.1 Primaarsete mikroplastide allikad

Mikroplastid asendavad kehahoiduses looduslikke koorivate omadustega materjale nagu kohvipuru, pimsskivi, kaerahelbed, aprikoosikivi või kreekapähkli kestad (The United Nations Environment Programme, 2015). Kooriva ja abrasiivse iseloomu tõttu kasutatakse mikroplaste hügieenitoodetes (nt dušigeelid, käte- ja näopuhastustooted, hambapastad) ning kosmeetikas libeduse või mahu andjana (nt raseerimisvahud, huulepulk) ja sära lisamiseks (nt lauvärvid, põsepuna) (Sundt, Schulze, & Syversen, 2014). Suurt osa neist toodetest kasutatakse igapäevaselt (*Ibid*). Kuna paljud tooted on ette nähtud maha pestavateks, liiguvad nad pärast kasutust äravoolu ning võivad reovee kaudu keskkonda jõuda (Lassen et al., 2015). Carr, Liu, ja Tesoro (2016) hinnangute kohaselt võib keskmine hambapasta kogus ühel pesukorral sisaldada rohkem kui 4000 mikropärli ning Napper, Bakir, Rowland, ja Thompson (2015) kalkultatsioonide kohaselt liigub mõne toote kasutamisel äravoolu kuni 94 500 mikropärli. Mikropärleid võib leida ka muudest tarbekaupadest nagu puhastusvahendid või printeri toonerid (Sundt et al., 2014).

Primaarseid mikroplaste kasutatakse meditsiinis, nafta ja õli puurimisvedelikes, metallpindadelt värvi eemaldamiseks ja erinevat tüüpi mootorite puhastamiseks (Sundt et al., 2014). Nad võivad sattuda keskkonda, kui neid ei kasutata suletud süsteemides või ei kõrvaldata nõuetekohaselt (*Ibid*). Plasttoodete valmistamiseks kasutatavad toorained ehk tootmiseelsed plastid (plastvaigust graanulid, helbed, pulbrid) on üks oluline primaarsete mikroplastide allikas (*Ibid*). Keskkonda satuvad nad sageli ebaõige käitlemise tagajärjel, transpordi käigus, väljavooluga töötlemisrajatistest või jääkidenäplastitöötuse tehastest (*Ibid*). Aslam, Ali, Mortula, ja Attaelmanan (2020) leiavad et, mikroplastide kogus keskkonnas on suurem tiheda asustusega piirkondades või linnakeskuste lähedal.

Tööstuspiirkonnad, mis toodavad mikroplaste või kasutavad neid oma protsessides, mõjutavad ökosüsteeme nende sees ja läheduses ning on koos rannikuäärsete alade, turismi piirkondade, ookeani keeriste ja suuremate jõgedega mikroplastide põhilised kolded (Peixoto et al., 2019). Plasti tootvate või töötlevate tööstuse lähedastest randadest on leitud suurtes kogustes plastgraanuleid - ligikaudu 100 000 graanulit meetri rannajoone kohta (Van Cauwenberghe, Devriese, Galgani, Robbens, & Janssen, 2015). Tootmiseelsete plastide kontsentratsioon keskkonnas on aastatega vähenenud, tõenäoliselt tänu praktikate parenemisele käitlemise ajal (Law et al., 2010). Kuna mikroplastide eemaldamine saastunud keskkondadest on peaaegu võimatu, peetakse hästi toimiva jäätmekäitlussüsteemi loomist asjakohaseks meetmeks mikroplasti reostuse vähendamisel (Anderson, Park, & Palace, 2016).

1.2.2 Sekundaarsete mikroplastide allikad

Plastijäätmete sattumine maismaalt ookeani on peamiselt põhjustatud halva kogumise, käitlemise ja ladestamise ning oskamatult juhitud prügilate töö tõttu (Duis & Coors, 2016). Majanduskasv on tekitanud plahvatusliku nõudluse plastist tarbekaupadele, millele ei ole seni toimivat jäätmekäitluse taristut loodud (World Economic Forum, Ellen MacArthur Foundation, & McKinsey & Company, 2016). Plastide keskkonda sattumise takistamiseks on vaja jõupingutusi kogumissüsteemide ja infrastruktuuri täiustamiseks - eriti seal, kus viimane jääb maha majandusarengule, nagu paljudes kiiresti arenevates keskmise sissetulekuga riikides Aasias (*Ibid*). Püüdlused peavad olema seotud pikemaajaliste süsteemsete lahendusega, sealhulgas ringmajanduslike põhimõtete vastuvõtmisega (Ocean Conservancy, 2015).

Arengumaades puudub tihti prügilat ümbritsev aed ja jäätmete katmiseks ei kasutata sobivaid materjale (Duis & Coors, 2016) ning nii võib loodusõnnetuste ajal merekeskkonda sattuda suures koguses plastijäätmeid (Desforges, Galbraith, Dangerfield, & Ross, 2014). Ehkki plastijäätmete ladestamine merre on 1988. aastast keelatud, tehakse seda endiselt peamiselt majanduslikel põhjustel (Ryan, Dilley, Ronconi, & Connan, 2019). Kala, kauba- ja väikelaevadelt, vesiviljeluse rajatistest, avamere nafta- või gaasiplatvormidelt ning sõjategevuse käigus kaotatud või vette lastud plast on üheks sekundaarse mikroplasti allikaks (Lambert et al., 2014).

Sekundaarne mikroplast moodustub potentsiaalselt igast keskkonda sattunud plastesemest ja iga potentsiaalne plastprahi leke on samal ajal potentsiaalne mikroplasti allikas (Galafassi et al., 2019). Arvatakse, et kõik keskkonda jõudnud plastid on endiselt meid ümbritsevas, kas algsel kujul või killustatult (Thompson et al., 2005). Suur osa sünteetilisi polümeere on keskkonnamõjudele vastupidavad ning see asjaolu põhjustab lagunemise aeglustumise ja pika viibimisaja keskkonnas (Eubeler, Zok, Bernhard, & Knepper, 2009). Plasti lagunemine on kiirem maismaal hapnikurikas keskkonnas, kus päikesevalgus tõstab temperatuuri ja kiirendab protsessi, kuid päikesevalguseta ja madala hapnikusisaldusega keskkondades on lagunemine ja killustumine tunduvalt aeglasem (GESAMP, 2015).

Keskkonnas esineb nii biotilist kui ka abiotilist lagunemist, mis võivad toimuda üheaegselt (Da Costa et al., 2017). Abiotiline lagunemine on plastide mehaaniline lagunemine ilmastiku ja kliimamuutuste (nt külmumine, sulamine, rõhumuutused, turbulents) toimel (*Ibid*). Plasti molekulaarsidemeid see ei mõjuta ning toimuvad ainult morfoloogilised muutused (*Ibid*). Molekulaarsidemeid mõjutab fototermiline, oksüdatiivne ja hüdrofüütiline lagunemine (*Ibid*). Neist fotodegradatsioon põhjustab plastidele kõige rohkem kahju (*Ibid*). UV ja nähtava valguse spektrid põhjustavad polümeersidemetes elektronide aktiivsuse suurenemist, mille tulemuseks on oksüdeerumine ja sidemete lõplik lõustumine (*Ibid*). Protsessi mõjutavad lisaks polümeeridele endile ka materjalides sisalduvad lisaineid, mille tulemusel muutuvad plasti keemiline struktuur ja füüsikalised omadused (Kaczmarek, Bajer, Gałka, & Kotnowska, 2007). Magevee keskkonnas ei ole temperatuur piisav, et sünteetilistes polümeerides toimuksid soojuse tõttu keemilised muutused (Klein, Dimzon, Eubeler, & Knepper, 2017).

Veesüsteemis mõjutab mikroplasti teket mehaaniline surve, mis on tingitud mikroplasti ja loodusliku sette vastastikmõjust (Efimova, Bagaeva, Bagaev, Kilesa, & Chubarenko, 2018). Veega kokkupuutel vajub plast erikaaluga $<1\text{g/cm}^3$ ning hõljub erikaaluga $>1\text{g/cm}^3$, kuid plastide erikaal ja tihedus varieerub sõltuvalt mikroobidest (Boyle &

Örmeci, 2020). Mikroobide aktiivsuse tagajärjel tekkiv biokile meelitab selgrootuid ja vetikaid, muutes erikaalu (*Ibid*). See koos veevoolu ja elustiku koostoimega tähendab, et mikroplaste leidub kogu veesambas nii mere- kui ka magevees (*Ibid*). Plastide lagunemine ei peatu, kui osakesed jõuavad mikroplastide suuruste vahemikku, seega on väga tõenäoline veelgi väiksemate osakeste ehk nanoplastide moodustumine (Lambert & Wagner, 2016), millel on algsete makro- või mikroplastidega võrreldes erinevad omadused (Rist & Hartmann, 2017).

Sekundaarse mikroplasti teke ei ole seotud ainult suuremate plastijäätmete lagunemisega, vaid võib kaasneda märkamatu igapäevaste tegevustega (Boyle & Örmeci, 2020). Sünteetilisi materjale nagu akrüüli ja polüestrit sisaldavate rõivaste pesemine eraldab vette mikrokiude (*Ibid*). Browne et al. (2011) uurisid polüestrist valmistatud tekkidest, fliisist ja särkidest eralduvate kiudude arvu, kui neid pesta kodumajapidamises kasutatavates pesumasinate. Nad leidsid, et pesumasina heitvesi sisaldas ligikaudu 120 (tekk) kuni 300 (fliis) mikrokiudu liitri vee kohta (*Ibid*). Ühe nende uuringus läbiviidud pesukorra käigus eraldus fliisist rohkem kui 1900 kiudu (*Ibid*). Napper ja Thompson (2016) sõnul võib 6 kg akrüülist pesu pesemisel vabaneda üle 700 000 kiu. De Falco, Di Pace, Cocca, ja Avella (2019) uuringu tulemused näitasid, et pesemise ajal eraldub sõltuvalt rõiva tüübist mikrokiude 124–308 mg/kg pestud kanga kohta ehk kokku ligikaudu 640 000–1 500 000 mikrokiudu. Sünteetilised tekstiilkiud eralduvad õhku ja settivad tolmu ka riiete tavalisel igapäevasel kasutusel (Sundt et al., 2014) ja trummelkuivatamisel (Rillig, 2012). Lisaks eraldub sünteetilisi kiude valesti käideldud hügieenitoodetest (Mintenig, Int-Veen, Löder, & Gerdts, 2014).

Mikroplasti eraldub ka majapidamises kasutatavate plastide hõõrdumise tagajärjel (Sundt et al., 2014). Paljud kaitsevärvid sisaldavad sünteetilisi polümeere (*Ibid*). Mikroplasti võib vabaneda värvi pealekandmisel, värvitud toote kasutamisel ning värvi eemaldamisel (*Ibid*). Muldade reostus on tihedalt seotud inimeste igapäevase elu ja pideva tootmisega (Dioses-Salinas, Pizarro-Ortega, & De-la-Torre, 2020). Aianduses ja põllumajanduses aitavad sünteetilised polümeeriosakesed parandada mulla kvaliteeti ning neid lisatakse kompostile (Duis & Coors, 2016). Madala tihedusega polüetüleenist (LDPE) kilesid kasutatakse põllumajanduskultuuride kaitsmiseks, umbrohtude mahasurumiseks, temperatuuri tõstmiseks ja kastmisvee mullas hoidmiseks (*Ibid*). Õhukeste kilede lagunemisel võivad mikroplastid sattuda mulda (Lambert et al., 2014). Sõiduauto rehvide kulumisel vabaneb keskkonda suurel hulgal sünteetilisi osakesi (Kole, Lohr, Van Belleghem, & Ragas, 2017), millest osa jõuab teeäärseesse mulda ning pinnavette (Sherrington, Darrah, Hann, Cole, & Corbin, 2016). Sünteetiline kautšuk on üks plasti variatsioonidest, kuigi sellel on plastist erinevad omadused, näiteks elastsus (Hartmann et al., 2019).

1.2.3 Reoveepuhastid mikroplasti allikana

Reoveepuhasteid peetakse oluliseks mikroplastide teeks veekeskkonda (Talvitie et al., 2015). Nad koguvad nii tööstus- kui ka tarbevett, mis sisaldavad erinevates toodetes kasutatavaid mikroplaste (Eerkes-Medrano, Thompson, & Aldridge, 2015) ning paljudel juhtudel kogutakse ka vihmavett, milles leidub teedel tekkivat tolmu, rehvipuru ja muud mikroplasti, mis on moodustunud teeäärse plastprahi lagunemisel (Galafassi et al., 2019). Suurema osa mikroplastidest saab tõhusalt eemaldada sekundaarse ja tertsiaarse töötlemisega (Lares, Ncibi, Sillanpää, & Sillanpää, 2018; Murphy, Ewins, Carbonnier, & Quinn, 2016), kuid see ei välista mikroplastide vabanemist keskkonda (Murphy et al., 2016). Mikroplastide eemaldamise efektiivsus reoveepuhastites jääb vahemikku 72–99,4% (Gatidou, Arvaniti, & Stasinakis, 2019). Sun, Dai, Wang, van Loosdrecht, ja Ni (2019) on arvamusel, et isegi kui reoveepuhasti suudab eemaldada üle 90% mikroplastist, satub veekeskkonda ikkagi suur hulk mikroplasti osakesi. Seetõttu pakkusid teadlased, et reoveepuhastid on nii mikroplastide allikaks kui ka talletajaks (Li et al., 2019).

Arvestades reoveepuhastitesse sattunud prahi hulka, võib isegi alla 1% leke põhjustada suure hulga mikroplastide eraldumise keskkonda (Murphy et al., 2016). Reoveepuhasti, mis teenindab 650 000 elanikku ning mille efektiivsus on 98,41%, eraldab keskkonda igapäevaselt 65 miljonit mikroplasti osakest (*Ibid*). Madalama efektiivsuse (84%) ja suurema populatsiooniekvivalendiga (1 200 000) puhasti võib veesüsteemi juhtida kuni 160 miljonit mikroplasti osakest päevas, millest polüestrid moodustavad 35% ja polüamiidid 17% (Magni et al., 2018).

Hetkel on vähe andmeid selle kohta, kuidas vee puhastamisel ja töötlemisel tekkinud jäätmeid käideldakse ning millist mõju nad võivad keskkonnale avaldada (WHO, 2019). Üldjuhul vee puhastamisel plasti ei hävitata, vaid see viiakse üle ühest faasist teise (*Ibid*). Sel põhjusel saab reovee käitlemisel tekkivaid jäätmeid pidada potentsiaalseks mikroplastide saasteallikaks keskkonnas (*Ibid*). Magni et al. (2018) leidsid oma uuringus ringlusse võetud aktiivmudast suure koguse reoveest eemaldatud mikroplasti - 3 400 000 000 osakest 30 tonni sette kohta. Arvestades setete võimalikku taaskasutamist väetistes, rõhutasid Magni et al. (2018) reoveepuhastite osatähtsust potentsiaalse mikroplasti allikana põllumajanduses. Zubris ja Richards (2005) uurisid põllumaale kantud reoveemuda ning leidsid sünteetilisi rõivakiude 5 aastat pärast muda põllule kandmist. Kiud olid kergesti tuvastatavad ning prognoositi, et kiude on võimalik leida isegi 15 aasta pärast (*Ibid*).

1.3 Mikroplast joogivees

Toidu ja joogivee saastumine mikroplastidega on plastireostuse uurimise aktuaalne valdkond (Eerkes-Medrano, Leslie, & Quinn, 2018). Mikroplastide esinemise ulatus joogivees on suures osas teadmata (*Ibid*). Eelneva eksperdi hinnanguga teadustööd on seda teemat käsitlenud alles alates 2018. aastast (*Ibid*). Mikroplastide leviku hindamine joogivees nõuab joogivee allika analüüsimist ning mikroplastide vektorite leidmist joogiveeallikatesse (*Ibid*).

Arvestades plastide kasutamist erinevates valdkondades, mikroplastide olemust ning nende lugematuid võimalikke teid magevee keskkonda, on äärmiselt keeruline kõiki mikroplastide allikaid joogivette täpselt kindlaks määrata või kvantifitseerida (Science Advice for Policy by European Academies, 2019). Saadaval olev teave mikroplastide veekeskkonda sisenemise kohta põhineb sageli modelleerimisel, kuid modelleeritud hinnangute kinnitamiseks ei ole piisavalt andmeid (*Ibid*). Lisaks puuduvad sobivad meetodid, mida oleks võimalik kasutada mikroplasti transporditeede jälgimiseks (*Ibid*).

Hetkel ei ole loodud seadusandlikke piiranguid joogivee mikroplastide sisaldusele ega välja töötatud ainult mikroplastide eemaldamisele suunatud töötlemistehnoloogiat (Tong, Jiang, Hu, & Zhong, 2020). Sellegipoolest on veepuhastusjaamad mõeldud vee kvaliteedi parendamiseks ning takistavad mikroplastide sattumist looduslikust mageveest joogivette (*Ibid*). Reoveepuhastid on samuti võimelised kinni püüdma kodumajapidamisest pärinevaid mikroplaste (*Ibid*). Seega on vaja tähelepanu pöörata mõlema rajatise tööle ja kasutatavatele tehnoloogiatele (*Ibid*).

Kuigi joogivee puhastamine pakub tõhusat tõket paljudele vees leiduvatele osakestele, sealhulgas mikroplastidele, on mõned puhastusseadmete osad ja jaotusvõrgud valmistatud plastist ning nende erosioon või lagunemine võib aidata kaasa mikroplastide lekkele joogivette (Mintenig et al., 2019; Tong et al., 2020). Veeallikate reostus ja joogivee töötlemisprotsessid võivad mõjutada mikroplastide eemaldamise efektiivsust (Tong et al., 2020). Joonis 1.2 kirjeldab potentsiaalseid mikroplastide allikaid ja transpordimehhanisme magevees ning nende suhet joogiveega.



Joonis 1.2 Mikroplasti sisenemine ja liikumine magevees ning liikumisteed, mille kaudu võib mikroplast joogivette jõuda (WHO, 2019; kohandatud autori poolt)

Olulise asjaoluna tuleb silmas pidada, et reovee ja joogivee puhastamine ei ole paljudes riikides kättesaadav ega optimeeritud (WHO, 2019). Ligikaudu 67% madala ja keskmise sissetulekuga riikide elanikest puudub juurdepääs kanalisatsiooniühendustele ja umbes 20% kanalisatsiooni kogutud olmereovett ei läbi sekundaarset puhastust (*Ibid*). Nendes paikades võib mikroplastide kogus joogivees olla tunduvalt suurem, kuid töötlemata või ebapiisavalt töödeldud vees esinevad patogeenid kujutavad endas olulisemat terviseriski (*Ibid*). Suurema probleemi lahendamisel saavad kogukonnad samaaegselt lahendada väiksemat muret, mis on seotud mikroplastidega pinnavees ja muudes joogiveevarudes (*Ibid*).

Hetkeolukorra kaardistamise teeb raskemaks asjaolu, et magevee ja joogivee uuringute andmeid ei saa üks ühele võrrelda, sest enamikul juhtudest on magevee uuringud suunatud suuremate osakeste avastamisele (*Ibid*). Joogivee uuringutest kasutatavad võrgusilma suurused on väiksemad kui magevee uuringutes kasutatavad (*Ibid*). Seetõttu ei tuvastata enamikus magevee uuringutes joogivees tuvastatud väikesi osakesi (*Ibid*).

Koelmans et al. (2019) hindasid 50 uuringu, mis hõlmasid endas mikroplastide esinemissandmeid jõe- ja järvevees, põhjavees, kraanivees ja villitud joogivees, kvaliteeti. Lisaks kaasati mikroplastide uuringud reovees (*Ibid*). Uuringuid hinnati üheksa kriteeriumi alusel, mis olid seotud näiteks proovide võtmise meetodite, proovide hulga ning nende töötlemise ja säilitamisega (*Ibid*). Neli uuringut 50 said positiivse hinde kõikides etteantud kriteeriumides (*Ibid*). 46 uuringut ei peetud usaldusväärseks

vähemalt ühe olulise kriteeriumi alusel (*Ibid*). Enim parendamist nõudvad valdkonnad on Koelmans et al. (2019) sõnul labori ja proovide ettevalmistus, puhta õhu tagamine, polümeeride identifitseerimine ja proovide töötlemine. Asjaolu, et andmed või uuring ise ei pruugi olla nende kriteeriumide kohaselt täielikult usaldusväärsed, ei tähenda WHO (2019) sõnul, et andmed ei ole kasulikud.

1.3.1 Mikroplast kraanivees

Kosuth et al. (2018) uurisid joogivee proove seitsmest geograafilisest piirkonnast viielt kontinendilt. Meetodina kasutati filtreerimist ja bengalpunast ning osakeste vaatlemiseks mikroskoopi (*Ibid*). Analüüsi 159 proovi ning leiti, et 81% proovidest sisaldas antropogeenseid osakesi (*Ibid*). Kuna FTIR (Fourier' teisendusega infrapunaspektroskoop) ei kasutatud, siis nimetati leitud osakesed pigem antropogeenseteks kui mikroplastilisteks osakesteks (*Ibid*). Proovides kõikus osakeste kogus 0–61 osakest/l ning üldine keskmine oli 5,45 osakest/l (*Ibid*). Riikide kõrgeim keskmine osakeste arv oli USA-s samas kui neli madalaimat keskmist leiti Euroopa Liidu riikidest (*Ibid*). Arenenud riikide ja arengumaade võrdlemisel täheldati üllatavat erinevust antropogeensete osakestega saastumise tiheduses (osakesed/l) (*Ibid*). Suuremat tihedust oodati pigem arengumaades, kus ei ole tingimata olmejäätmete kõrvaldamise ja vee filtreerimise süsteeme, kuid arenenud riikidel oli arengumaadest oluliselt kõrgem ühine keskmine (*Ibid*).

Strand, Feld, Murphy, Mackevica, ja Hartmann (2018) võtsid proove 17 erinevast asukohast üle Taani. Stereomikroskoobi abil uuriti mikroplaste >100 µm (*Ibid*). Filtrite visuaalsel hindamisel leiti 50 liitri veeproovi kohta keskmiselt 15,6 mikroplasti-taolist osakest, mida ei loetud mikroplastideks enne FTIR tuvastamist (*Ibid*). Kokku leiti 281 mikroplasti taolist osakest, millest 44% uuriti FTIR abil (*Ibid*). Tulemused näitasid, et 3% mikroplasti-taolistest osadest olid mikroplastid, samas kui 76% olid tselluloositaolised osakesed, 7% osakeste materjali ei suudetud identifitseerida, 4% osakesi olid valgulaadsed ning 10% spektritest loetamatud (*Ibid*). Leitud mikroplastides domineerisid valged/läbipaistvad ja mustad osakesed (*Ibid*). FTIR abil tuvastati ka osakeste keemiline koostis: polüetüleentereftalaat (PET), polüpropüleen (PP), polüstüreen (PS), akrüül-nitriil-butadien-stüreen (ABS) ja polüuretaan (PU) (*Ibid*). Kuna mikroplastide kontsentratsioon jäi 94% proovides alla avastamispiiri, ei tehtud järeltusi mikroplasti päritolu kohta ning Strand et al. (2018) nentisid, et Taani joogivee mikroplastide kontsentratsioon on väga madal.

Uhl, Eftekhardadkhah, ja Svendsen (2018) viisid läbi uuringu Norra joogivee mikroplasti kontsentratsiooni leidmiseks. Uuringusse valiti 24 erinevat asukohta, mille joogiveeallikaid peeti kõige tõenäolisemalt mikroplastidega saastatuks (*Ibid*). 20 asukoha vesi pärines pinnaveest ning 4 põhjaveest (*Ibid*). Lisaks 216 pudelile veel analüüsiti 72 testproovi (*Ibid*). Proove uuriti stereomikroskoobiga ning tuvastati osakesi $>60 \mu\text{m}$ (*Ibid*). Testproovides leiti keskmiselt 0,5 osakest/l, mis näitas autorite sõnul proovide saastumist laboris (*Ibid*). Enamik joogivee proovidest ei sisaldanud mikroplasti osakesi (*Ibid*). Üksikutes proovides oli mikroplastide kontsentratsioon üle avastamispiiri (0,9 osakest/l) ning kontsentratsioonid olid alla kvantifitseerimise piiri (4,1 osakest/l (*Ibid*). Uuringus jõuti järeldusele, et mikroplaste ei leitud ega suudetud kvantifitseerida (67% usaldusväärseuse tase) (*Ibid*). Tulemuste põhjal tehti üldistus, et Norra joogivesi on saastest puhas või sisaldab mikroplasti minimaalsetes kogustes alla avastamispiiri (*Ibid*).

Pivokonsky et al. (2018) valisid uurimiseks kolm veetöötlusjaama, mida varustasid erinevat tüüpi veekogud ning kus kasutati erinevaid meetodeid vee töötlemiseks. Kasutades skaneerivat elektronmikroskoopi, FTIR ja Raman spektroskoopiat analüüsiti veetöötlusjaamade toorvee ja töödeldud vee mikroplastide sisaldust (*Ibid*). Mikroplasti leiti kõikides veeproovides ning osakeste arv erines igas veetöötlusjaamas (*Ibid*). Töödeldud vees oli mikroplastide sisaldus oluliselt väiksem kui toorvees (*Ibid*). Keskmise mikroplastide sisaldus oli toorvees vahemikus 1383–4464 osakest/l ning töödeldud vees 243–684 osakest/l (*Ibid*). Uuring on üks väheseid, mis määrab kuni $1 \mu\text{m}$ suuruseid mikroplaste (*Ibid*). Alla $10 \mu\text{m}$ suurused mikroplastid moodustasid 95% leitud mikroplastidest nii toorvees kui ka töödeldud vees (*Ibid*). Enim leiti kilde ja kiude (*Ibid*). Tuvastati 12 erinevat materjali - enamus mikroplastidest (70%) koosnes PET, PP ja polüetüleenist (PE) (*Ibid*).

Mintenig et al. (2019) võtsid 24 proovi erinevatest joogivee puhastamise ja tarneahela etappidest, et hinnata kas ja kuidas võib tekkida joogivee mikroplastidega saastumine. Proove koguti nii põhjaveekaevudest, töötlemisjaamadest kui ka majapidamiskraanidest ning analüüsiti FTIR abil (*Ibid*). Uuringus jäi töödeldud proovide maht vahemikku 300–1000 liitrit toorvee ja 1200–2500 liitrit töödeldud vee kohta (*Ibid*). Tuvastati osakesi $>20 \mu\text{m}$ ning mikroplasti kontsentratsioonid jäid vahemikku 0–7 osakest/ m^3 , üldise keskmisega 0,7 osakest/ m^3 (*Ibid*). Puhastusetappide vahel ei leitud selliseid erinevusi vee mikroplastide kontsentratsioonis, mis võimaldaksid teha järeldusi (*Ibid*). Kõiki leitud osakesi iseloomustati väikeste kildudena (*Ibid*). Killud koosnesid PE, polüamiidist (PA), polüestrist (PES), polüvinüülkloriidist (PVC) ja epoksiidvaigust. Joogivee proovides tuvastati ka kiude, kuid kuna neid leiti ka testproovidest, siis järeldati, et proovid saastusid kiududega käitlemisel (*Ibid*).

1.3.2 Mikroplast pudelives

Kuigi paljudes riikides on inimestele võimaldatud kerge ligipääs odavale ja ohutule kraaniveele (Wilk, 2006), on pudelivee tarbimine kogu maailmas kasvanud (Rodwan, 2017). Seda kasutatakse peamiselt joogiveena või toidu valmistamiseks (Gellrich, Brunn, & Stahl, 2013). Pudelivett, mis on üldnimetus looduslikule mineraalveele, allikaveele ja puhastatud veele (st pudeliveele, mis ei ole allikavesi ega looduslik mineraalvesi), eristatakse töötlemise, mineraalide koostise, veeallika ja kvaliteedinõuete järgi (Lardy-Fontan et al., 2017). Kvaliteedi, maitse, ohutuse, puhtuse, ja kaasaskantavuse võimaluse tõttu peetakse pudelivett tihti sobivamaks kui kraanivett (Santana et al., 2013).

Pakendamiseks on kaks põhilist materjali - klaas ja plast (Salazar-Beltrán et al., 2018). Plastpudelid on valmistatud peamiselt PET, polükarbonaadist (PC) ja suure tihedusega polüetüleenist (HDPE) (Guart, Bono-Blay, Borrell, & Lacorte, 2011). Pudelite korgid on valmistatud HDPE, LDPE ja PS (*Ibid*). Olenevalt tööstusest kasutatakse pudeli ja korgi tegemiseks erinevaid polümeerimaterjale ja värve (*Ibid*). Klaaspudelite korgid on enamjaolt valmistatud alumiiniumist, kuid korgi tihend PE ja polüvinülideenkloriidi (PVDC) segust (Tua, Grosso, & Rigamonti, 2020). Vaatamata jõupingutustele hoida vesi puhas ja ohutu, on saastumise võimalus tootmise eri etappides siiski võimalik (Guart, Bono-Blay, Borrell, & Lacorte, 2014). Tarbijad võivad kokku puutuda erinevat tüüpi kemikaalidega, sealhulgas lisaainete ja töötlemise abiainetega (Bach et al., 2013).

Pudeliveses sisalduvatele mikroplastidele keskenduvad uuringud on kasinad (Winkler et al., 2019). Mikroplastide heterogeenne olemus muudab nende uurimise raskeks (*Ibid*). Üks esimesi uuringuid on läbi viidud Wiesheu, Anger, Baumann, Niessner, ja Ivleva (2016) poolt, kes uurisid pudelivett m-Raman spektroskoopia abil. Proove võeti ühest pudelist veest ning kolmest pudelist õllest (*Ibid*). Valdav osa kõigist veest leitud kiududest koosnes tselluloosist (*Ibid*). Ainult ühest veeproovist leiti sünteetiline kiud (PET). Jõuti järeldusele, et avastatud mikrokiud tulenes laborikeskkonna saastatusest (*Ibid*).

Hiljutised uuringud (Mason et al., 2018; Oßmann et al., 2018; Schymanski, Goldbeck, Humpf, & Fürst, 2018; Zuccarello et al., 2019; Winkler et al., 2019) on siiski kinnitanud mikroplastide olemasolu pudeliveses ning äratanud nii teadlaste kui ka laiema avalikkuse tähelepanu. Lähiaastatel on ilmunud veel kaks teadustööd mikroplastide olemasolu kohta pudeliveses Makhdoumi et al. (2020) ja Zhou et al. (2021) poolt, mis kinnitavad, et plastireostuse esinemise uurimine on aktuaalne. Proovide võtmise ja analüüsi

meetodid arenevad pidevalt (Mason et al., 2018) ning uuringute tulemused erinevad paljuski. Kõik hetkel publitseeritud tööd ja tähtsamad leiud on koondatud tabelisse 1.1.

Tabel 1.1 Varasemate pudelivee uuringute lühikokkuvõte (Autori koostatud)

Autorid	Kasutatud meetod	Osakeste arv (osakest/l)	Osakeste materjal	Osakeste kuju	Osakeste suurus (µm)
Mason et al. (2018)	Niiluse punane + FTIR	10,4	PP (54%) PA (16%) PE (10%)	Killud (66%) Kiud (13%) Kiled (12%)	>100
Mason et al. (2018)	Niiluse punane + Galaxy Count	315	Ei olnud võimalik tuvastada	Ei olnud võimalik tuvastada	6,5–100
Schymanski et al. (2018)	µ-Raman	Ühekordne PET 14 Tagastatav PET 118 Klaas 50 Kartong 11	PET (87%) PP (7%) PE, PA, PO, PP, PPTA, PTFE, PVC, PFA, parafilm	Kirjeldatakse kildudena	5–20 (80%)
Oßmann et al. (2018)	µ-Raman	Ühekordne PET 2649 Tagastatav PET 4889 Klaas 6292	PET, PE, PP, SBR	Ei ole kirjeldatud	≤5 (üle 90%)
Zuccarello et al. (2019)	Patenditud meetod + SEM-EDX	5,42E+07 ± 1,95E+07	Ei ole kirjeldatud	Kirjeldatakse kildudena	1,28–4,2
Makhdoumi et al. (2020)	Bengalpunane + stereomikroskoop + kuuma nõela test ATR-FTIR + Raman	8,5	PET, PS, PP	Killud (93%) Kiud (7%)	Keskmine 2440 1000-5000 (10%)
Kankanige & Babel (2020)	Niiluse punane + valgusmikroskoop ATR-FTIR + Raman	Ühekordne PET 140 Klaas 52	PET (29%) PE (24%) PP (18%) PA (7%) PVC (4%)	Kiud (63%) Killud (37%)	6.5–50 ≥50
Zhou et al. (2021)	µ-FTIR+FPA	16	PET (7%) PE (6%) PS (5%) PA (4%) PP, PU, PVC, PEVA, PAA, PAM	Kiud (33%) Killud	1000-5000 (4-12%) 100-300 (29–49%) 50-100 (19- 37%) 25-50 (0,35–14%)

Mason et al. (2018) võtsid proove 259 pudelist veest, mis pärines 11 erinevalt kaubamärgilt ja 27 erinevast partiist. Analüüsiks kasutati FTIR abil tuvastamist (*Ibid*). 93% proovidest ilmnes mikroplastiga saastumise märke ning keskmiselt leiti 10,4 osakesest liitri pudelivee kohta, suurusega $>100 \mu\text{m}$ (*Ibid*). Arvestati sealhulgas võimalikku saastatust labori kaudu (*Ibid*). Kuigi $100 \mu\text{m}$ väiksemate osakeste spektroskoopiline analüüs ei olnud võimalik, näitas lahuse värvimine Niiluse punasega ning autorite loodud „*Galaxy Count*“ tarkvara, et ka need osakesed olid tõenäoliselt plastid (*Ibid*). Arvestades sisse ka väiksemad osakesed suurusega $6,5\text{--}100 \mu\text{m}$, leiti keskmiselt 325 osakest liitri pudelivee kohta (*Ibid*). Mikroplastide kogus vees oli üsna varieeruv, ulatudes 17 mikroplastita pudelist kuni pudelini, milles oli üle 10 000 osakese/l (*Ibid*). Varieeruvus oli suur ka sama partii ja kaubamärgi pudelite vahel (*Ibid*). Enim leiti mikroplaste kildude (66%) ja kiudude kujul (13%) ning peamine polümeeritüüp oli PP (54%) (*Ibid*).

Schymanski et al. (2018) analüüsisid 38 pudelit mineraalveest erinevatelt kaubamärkidelt. Vesi pärines 26 plastpudelist (11 ühekordselt ja 15 tagastatavast), 9 klaaspudelist ja 3 kartongist (*Ibid*). Raman spektroskoopia abil leiti ühekordsetest plastpudelitest 14 ± 14 , tagastatavates plastpudelitest 118 ± 88 , klaaspudelites 50 ± 52 ja kartongist 11 ± 8 mikroplasti osakest/l (*Ibid*). Tagastatavates PET pudelites oli keskmine mikroplasti kogus 8 korda suurem kui ühekordselt kasutatavates pudelites (*Ibid*). Arvutati iga pakendiliigi kogu mikroplastilise saaste protsent: klaaspudelid 27%, ühekordselt kasutatavad pudelid 10%, tagastatavad pudelid 3%, kartong 8% (*Ibid*). Leitud polümeeriosakesed koosnesid peamiselt PET (87%) ja PP (7%) (*Ibid*). Ligikaudu 80% leitud osakekestest olid väiksemad kui $20 \mu\text{m}$ (*Ibid*). Sellises suuruses osakesi ei ole võimalik tuvastada FTIR spektroskoopiaga ning seetõttu jäid ka Mason et al. (2018) uuringus esitamata (*Ibid*).

Oßmann et al. (2018) uurisid proove 32 pudelist mineraalveest 21 erinevalt kaubamärgilt. Valiti 12 tagastatavat ja 10 ühekordselt kasutatavat PET pudelit ning 10 klaaspudelit, millest üheksa olid korduvkasutatavad ja üks ühekordseks kasutuseks mõeldud (*Ibid*). Mikroplastide tuvastamiseks kasutati Ramani spektroskoopiat (*Ibid*). Mikroplasti leiti igat tüüpi pudelitest, nii ühekordselt kasutatavates ja tagastatavates PET kui ka klaaspudelitest (*Ibid*). Oßmann et al. (2018) uuringus on hetkel leitud kõige rohkem mikroplasti osakesi liitri vee kohta (*Ibid*). Mikroplastide kogus mineraalvees varieerus 2649 ± 2857 osakest liitri kohta ühekordselt kasutatavates PET pudelites kuni 6292 ± 10521 osakest liitri kohta klaaspudelites (*Ibid*). Vanemates (mitmeid kordi taaskasutusel olnud) PET pudelite veest leiti suuremal kogusel mikroplaste kui uuematest taaskasutatavatest PET pudelitest (*Ibid*). Uuemad pudelid eristati

vanematest pudelitest välisküljel olevate kriimustuste ja pudeli materjali hägususe põhjal, mis mõlemad korduvkasutamise ajal suurenevad (*Ibid*).

Zuccarello et al. (2019) viisid läbi uuringu 10 erineva kaubamärgi pudelivee mikroplastilise saaste leidmiseks. Igast kaubamärgist võeti kolm erineva partii PET pudelit (*Ibid*). Mikroplastide eraldamiseks ja edasiseks analüüsiks kasutati Itaalia Majandusarengu ministeeriumi poolt patenditud meetodit, mis ei ole üldkasutatav (*Ibid*). Kvalitatiivne ja kvantitatiivne analüüs viidi läbi kasutades skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) koos energiadiispersiivse röntgenspektroskoopiga (EDX) (*Ibid*). Igast proovist leiti mikroplasti osakesi. Keskmiselt tuvastati $5,42E+07 \pm 1,95E+07$ mikroplasti osakest/l suuruses 1,28–4,2 μm (*Ibid*). Keskmise saaste kontsentratsioon oli 656,8 $\mu\text{g/l}$ kohta (*Ibid*). Suurima mikroplastide saastatusega olid ühe kindla kaubamärgi veed, mille pudelid olid valmistatud halva kvaliteediga plastist (*Ibid*). Kõva plast põhjustas suuremate kildude eraldumise, kuid väiksemas koguses (*Ibid*). Deformeeritavam plast ja nõrgalt leeliseline vesi suurendas väiksemate mikroplasti osakeste arvu (*Ibid*).

Winkler et al. (2019) analüüsisid mikroplastide vabanemist vette pudeli PET kaelast ja HDPE korgist pärast 1, 10 ja 100 korda pudelite avamist ning sulgemist. Pudelid valiti 3 erinevalt kaubamärgilt, erineva plasti paksuse ja raskusega (*Ibid*). Ühe korra avatud korkidel ei täheldatud deformatsiooni ega osakeste vabanemist (*Ibid*). Tuvastati ainult üksikuid polümeerihelbeid, mis olid pooleldi eraldunud pudeli keeretelt (*Ibid*). Kümme korda avatud ja suletud korkidel ei olnud lahtiseid osakesi palju, kuid mehaanilise pinge mõju korkidele oli märgata (*Ibid*). Sada korda avatud ja suletud pudelitel, eriti korkidel, oli näha ilmselgeid mehaanilise pinge märke nagu kulumist ja sügavaid sooni (*Ibid*). Järeldati, et ühekordselt kasutatavate PET pudelite korduv kasutamine suurendab mikroplastide manustamist (*Ibid*). Ligi 90% vabanenud osakestest olid väiksemad kui 5 μm (*Ibid*). Tulemused sõltusid kaubamärgist, mis näitab kaubamärkide poolt kasutatava plasti erinevust ja käitumist kasutusel (*Ibid*). Mehaanilise pinge mõju pudelite kokkusurumisel mikroplastide arvu pudelivees ei suurendanud (*Ibid*).

Kankanige & Babel (2020) võtsid proove 10 erineva kaubamärgi ühekordsetest PET pudelitest ning, et analüüsida pakendite mõju, uuriti võrdluseks 3 kaubamärgi vett klaaspudelites. Kokku analüüsiti 95 erinevat proovi (65 ühekordsest PET pudelist ning 30 klaasipudelist) (*Ibid*). Mikroplastide eraldamiseks kasutati Niiluse punast ja valgusmikroskoopi ning tuvastamiseks FTIR ($\geq 50 \mu\text{m}$) ja Raman (1–50 μm) spektroskoopi (*Ibid*). Peamiselt leiti mikroplaste kiudude ja kildude kujul (*Ibid*). Mikroplastide kogus suurenes väiksemate fraktsioonide korral (*Ibid*). 6,5–20 μm , 20–50 μm ja $\geq 50 \mu\text{m}$ suuruste mikroplastide arv oli vastavalt $81,0 \pm 3,0$ osakest/l; $26,0 \pm$

2,0 osakest/l; $12,0 \pm 1,0$ osakest/l (*Ibid*). Leiti, et pakend avaldas märkimisväärset mõju mikroplastide kontsentratsioonile (*Ibid*). Sellele viitas tunduvalt suurem osakeste kontsentratsioon PET pudelis (140 ± 19 osakest/l) võrreldes klaaspudelitega (52 ± 4 osakest/l) (*Ibid*). Uuringus domineerisid polümeerseks tunnistatud osakeste seas PET, PE, PP ja PA (*Ibid*).

Makhdoumi et al. (2020) viisid läbi uuringu populaarseimate Iraani pudeliveede seas, toetudes varasemale turu-uuringule. Proove võeti 11 erineva kaubamärgi veest ning igast kaubamärgist valiti juhuslikult kolm pudelit (*Ibid*). Mikroplastide eraldamiseks kasutati bengaalpunast ja stereomikroskoopi (*Ibid*). Mikroplastide ja muude kristallstruktuuride (nt kemikaalid ja soolatükid) eristamiseks kasutati kuuma nõela testi, mille abil mikroplasti tükid rulluvad või sulavad (*Ibid*). Mikroplastide täpsemaks tuvastamiseks kasutati ATR (*Attenuated Total Reflectance* ehk nõrgendatud täielik sisepeegeldus)-FTIR ning Raman spektroskoopiat (*Ibid*). Üheksa kaubamärgi pudelist leiti mikroplastidega saastumise märke (*Ibid*). Kõikidest proovidest tuvastati erinevates kogustes mikroplasti, välja arvatud kahest proovist, kus mikroplaste tuvastada ei olnud võimalik (*Ibid*). Kaubamärkide vahel oli märkimisväärseid erinevusi (*Ibid*). Enim tuvastati PET, PS ja PP osakesi kildude (93%) ja kiudude (7%) kujul, keskmise kontsentratsiooniga $8,5 \pm 10,2$ osakest/l (*Ibid*).

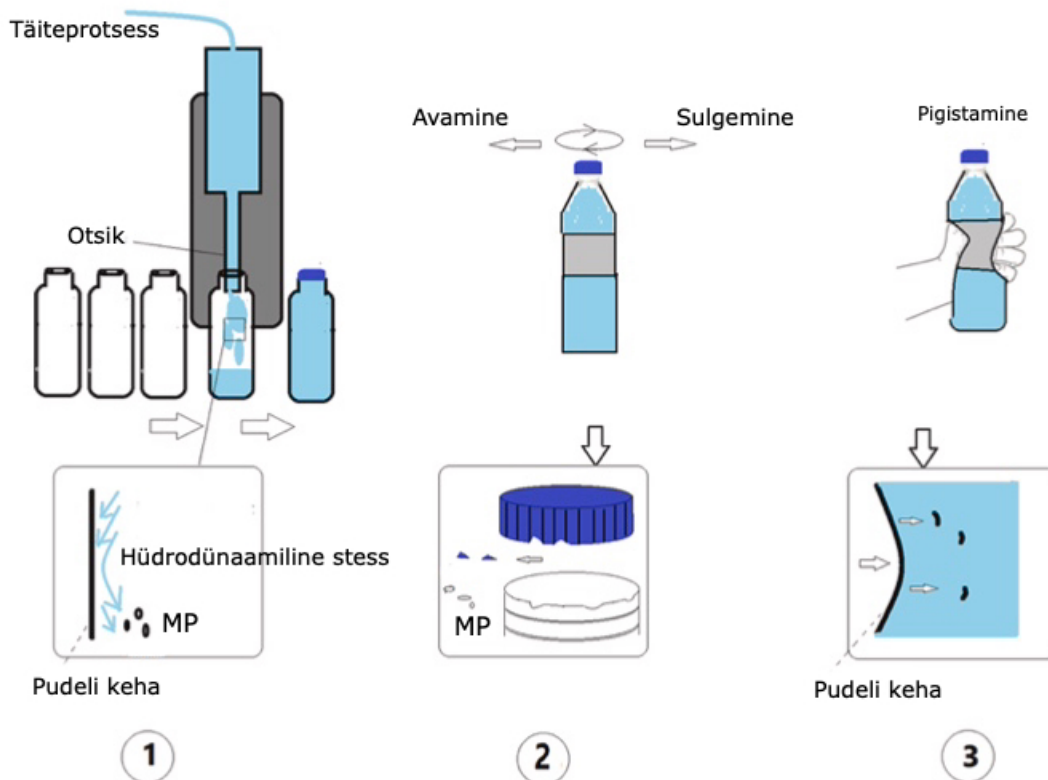
Zhou et al. (2021) analüüsisid 23 kaubamärgi pudelivett, kokku 69 erinevast PET pudelist, kasutades μ -FTIR tuvastamist ja lamemaatriksandurit (FPA - *Focal Plane Array*). Kokku leiti 215 osakest ning osakeste kontsentratsioon pudelites varieerus 2 osakesest pudelis kuni 23 osakeseni pudelis (*Ibid*). Keskmiseks osakeste kontsentratsiooniks arvutati 16 mikroplasti osakest/l (*Ibid*). Kõige rohkem leiti PET (7%), PE (6%), PS (5%) ja PA (4%) osakesi (*Ibid*). Osakesed, mis olid väiksemad kui 1 mm moodustasid ligikaudu 90% leitud osakestest (*Ibid*). Kiud moodustasid 33% leitud mikroplastist, mis oli ühtlasi ka domineerivaim kuju (*Ibid*).

1.3.3 Mikroplastide allikad pudelivette

Mason et al. (2018) leidsid klaaspudelisse villitud veest märgatavalt vähem mikroplaste kui plastpudelist, kuigi mõlemad pärinesid samast veeallikast. Järeldati, et osa mikroplastidest pärineb tõenäoliselt veeallikast, kuid suurem saastus tuleneb siiski pakendist (*Ibid*). Nii Schymanski et al. (2018), Kankanige & Babel (2020) kui ka Zhou et al. (2021) leiavad, et mikroplastid võivad pudelivette eralduda pakendist. Mason et al. (2018) uuringu tulemused näitavad, et suurem osa mikroplaste võivad pärineda

korgist, kuid Schymanski et al. (2018) andmetel pigem pudeli kehast. Kankanige & Babel (2020) eeldasid, et PET osakesed lekkisid vette pakkematerjalist ning PE osakesed pudelikorkidest.

Mikroplastide eraldumine pakkematerjalist on loodusliku lagunemise, tootmisprotsessi, turustamise, ladustamise ning tarbijate käitumise tagajärg (Kankanige & Babel, 2020). Mikroplastide vabanemist pudelist vette on illustreerinud Makhdoumi et al. (2020) (joonis 1.3). Kuigi Winkler et al. (2019) leidsid, et pudelitele mehaanilise pinge avaldamine ei põhjustanud mikroplastide eraldumist, väitsid Kankanige & Babel (2020), et mikroplastide eraldumist võib mõjutada pudelite transportimisel ja kasutamisel rakendatav väline stress. Winkler et al. (2019) uuringu tulemused demonstreerisid, et pudeli avamisel ja sulgemisel korgile ja pudelikaelale füüsiliselt avalduv stress, on üks mikroplastide joogivette sattumise allikas. Kankanige & Babel (2020) leiavad, et ka pudeli raputamine võib mikroplastide eraldumiseni viia, kuid klaasi villitud vesi on sellisest saastest vaba.



Joonis 1.3 Mikroplastide vabanemine pudelist vette (Makhdoumi et al., 2020; kohandatud autori poolt); MP - mikroplast

Oßmann et al. (2018) mainisid ühe võimaliku saaste allikana pudeli materjali vananemist, kuna mitmeid kordi taaskasutuses olnud pudelite veest leiti suuremal kogusel mikroplaste. Ka Schymanski et al. (2018) uuringus oli tagastatavate PET pudelite vees olev mikroplastide kontsentratsioon kõrgem. Julienne, Delorme, & Lagarde, (2019) on oma uuringus leidnud, et pudeli materjali mehaanilised omadused ja valmistamisprotsess mõjutavad mikroplastide eraldumist. On leitud, et mikroplastide killustumist võivad mõjutada vees olevad ioonid (Enfin et al., 2019). Zuccarello et al. (2019) tulemused näitavad samuti, et mikroplasti sisaldus on seotud vee pH ja plastpudeli materjali tihedusega. Lisaks suurendavad termilised mõjud plastosakeste eraldumist ja plastilisandite leostumist pudelist vette (Kankanige & Babel, 2020).

Kankanige & Babel (2020) leidsid, et saastumine toimub pakendi tüübist sõltumata. Antud väide kattub ka teiste autorite (Mason et al., 2018; Schymanski et al., 2018; Oßmann et al., 2018) tulemustega. Kuna Oßmann et al. (2018) uuringus oli plastpudelites osakeste materjaliks valdavalt PET, aga klaaspudelitest leiti erinevaid polümeere nagu PE või stüreen-butadieen-kopolümeer, järel dati, et lisaks pakendile tuleks kaaluda ka muid saasteallikaid. Oßmann et al. (2018) töid saaste põhjuseks pesemisprotsessi võimaliku mõju pudelile. Eeldati, et pudelite puhastamiseks kasutatavad masinad on märkimisväärne mikroplastide allikas (*Ibid*). Pesulahus võib Oßmann et al. (2018) sõnul masinaosade hõõrdumise või tagastatud pudelite tõttu olla saastunud mikroplastiga ning saastunud pesuvedelik toob kaasa pudelite (seest ja väljast) saastumise. Kankanige & Babel (2020) nõustuvad Oßmann et al. (2018) väitega, et puhastamisega kaasneb pudelitele täiendav stress. Nad lisavad, et puhastusmasinad pihustavad kõrgsurvevett, mis võib põhjustada mikroplastide eraldumist (*Ibid*).

Schymanski et al. (2018) nentisid, et kuna isegi suurima ettevaatusega ei olnud nullväärtus teostatav, siis tähendab see, et mikroplasti osakesed on juba kõikjal keskkonnas ning vee töötlemise ja filtreerimise etappe tuleb korralikult kontrollida. Kankanige & Babel (2020) sõnul võib põhiline saastumine tuleneda tootmisprotsessist. Saaste kandub tõenäoliselt puhastusseadmetest mööda jaotusvõrke villimistehasesse (*Ibid*). Joogivee tootmise ja villimise tehastes säilitatakse ranged puhtustingimused, kuid kuna mikroplastid on kõikjal keskkonnas, on raske tagada 100% saasteainete vaba keskkonda (*Ibid*). Õhus olevad mikroplastid on võimalikuks saasteallikaks (*Ibid*). Atmosfääri sadestusest pärinevad mikroplastid võivad vett tootmise käigus saastata (*Ibid*). Villimise protsessis võib pudelitesse kõrge rõhuga vee sisestamine põhjustada plastosakeste eraldumist pakendist (*Ibid*). Kuna Mason et al. (2018) leidsid 4% osakestest tööstuslike määrdeainete olemasolu, järel dasid ka nemad, et vähemalt osa saastumisest võib tuleneda vee villimise protsessist.

Kuna mitmed pudelivee kaubamärgid kasutavad veeallikana kraanivett, võib oletada, et osa mikroplastidest pärineb veepuhastusjaamadest ning on liikunud mööda jaotusvõrku villimistehasesse ja saastanud pudelivett (Kankanige & Babel, 2020). Mason et al. (2018) sõnul tuleks mikroplastide eraldumise mõjuna kaaluda ka toodete transpordi tingimusi ja veo kestust villimiskohast ostukohta. Oßmann et al. (2018), Schymanski et al. (2018), Kankanige & Babel (2020) ja Makhdoumi et al. (2020) ei välistanud samuti pudelivee mikroplastidega saastumist transpordi ja hoiustamise käigus.

1.4 Mikroplastide tarbimise ulatus

Lagundamatute mikroosakeste tarbimine toiduga on suurenenud (Powell, Faria, Thomas-McKay, & Pele, 2010). Arvatakse, et päevas tarbib inimene söögiga umbes 40 mg mikroplasti, peamiselt tänu töödeldud toidule (*Ibid*). Toiduahela kaudu võivad mikroplastid bioakumuleeruda inimestes, kes on toiduahela tipus ning tarbivad söögiks saastunud loomi (Huerta Lwanga, 2017; Tang, 2020) näiteks mereande (European Food Safety Authority, 2016; Lusher, Hollman, & Mendoza-Hill, 2017). Enamik loomadel läbiviidud uuringuid on mikroplasti leidnud sisikonnast, mida tavaliselt toiduks ei tarbita (Galloway, 2015). Erandiks on koorikloomad, näiteks rannakarbid, karbid ja mõned krevetid, mida süüakse tervelt või koos sooltega (*Ibid*). Teistes kudedes sisalduvate mikroplastide alla neelamise oht sõltub mikroplastide omastamise ja kehas ümberjaotumise määradest (*Ibid*). Hetkel puudub teave, mis kirjeldaks mere- või maismaajäätmetest pärinevate ja seejärel toiduahela kaudu inimeste poolt manustatud mikroplastide omastamist või bioloogilisi mõjusid (*Ibid*). On äärmiselt oluline jälgida ja kontrollida toidu ja joogi kvaliteeti, võttes arvesse mikroplastide laialdast levikut keskkonnas ning konkreetse riikliku ja rahvusvahelise poliitika ning piirnormide puudumist (Conti et al., 2020).

Cox et al. (2019) üritasid hinnata keskmist tarbitavat mikroplastide kogust lähtudes Ameeriklaste dieedist ning soovitatavatest päevastest toidukogustest. Uuringus keskenduti ainult 15% kaloraažist, sest hetkel ei ole ükski teadlane Cox et al. (2019) andmetel hinnanud paljude suuremate toidugruppide (nt linnuliha, veiseliha, piimatooted, teraviljad) mikroplasti sisaldust. Analüüsis kasutati 26 uuringut ning 3600 töödeldud proovi (*Ibid*). Leiti, et iga-aastane mikroplastide tarbimine ulatub 39 000–52 000 osakeseni sõltuvalt inimese vanusest ja soost (*Ibid*). Kui autorid lisasid andmetele juurde ka sisse hingatavad mikroplasti kogused, tõusis arv 74 000–121 000 osakeseni (*Ibid*). Tarbitavate mikroplastide arvu ekstrapoleerimine ülejäänud 85% kaloritest ei ole Cox et al. (2019) sõnul võimalik, küll aga võib aastane mikroplastide tarbimine ületada

mitutsadat tuhandet osakest. Leiti, et tulemused on tegeliku tarbitava mikroplasti koguse alahindamine, kuna ei ole arvestatud seda, mis määral on plastpakendis müüdadavad toidu- ja joogikaubad mikroplastiga saastunud (*Ibid*). Inimesed, kes tarbivad peamise joogiveeallikana pudelivett võivad Cox et al. (2019) hinnangul aastas täiendavalt manustada 90 000 mikroplasti osakest, võrreldes 4000 osakesega kraanivee tarbimisel.

Danopoulos et al. (2020) arvutasid maksimaalse päevase ja aastase mikroplastide tarbimise koguse joogivee kaudu, kasutades kõrgeimat leitud mikroplastide sisaldust vees ning WHO igapäevase veetarbimise ja kasutamise väärtusi (tabel 1.2). Suurim võimalik päevane kokkupuude arvutati Euroopas: 1256 mikroplasti osakest kraanivee ja 9778 pudelivee tarbimise puhul (*Ibid*). Autorid tõid välja, et tegu on tarbitavate koguste alahindamisega, kuna uuringus eeldatakse, et kõigil elanikel on juurdepääs puhastatud joogiveele, mis ei ole paraku tegelikus (*Ibid*).

Tabel 1.2 Eeldatav maksimaalne päevane ja aastane mikroplastide tarbimine joogivee kaudu (Danopoulos et al., 2020; kohandatud autori poolt); KV- kraanivesi; PV – pudelivesi; MP – mikroplast

Kontinent	KV/PV	TÄISKASVANUD			LAPSED		IMIKUD	
		Max MP/L	Päevane MP	Aastane MP	Päevane MP	Aastane MP	Päevane MP	Aastane MP
EUROOPA	KV	628	1256	458440	628	229220	471	17191
	PV	4889	9778	3568970	4889	1784485	3667	133836
AASIA	KV	440	880	321200	440	160600	330	12045
	PV	140	280	10220	140	51100	105	3832
PÕHJA- AMEERIKA	KV	18	36	13140	18	6570	14	492
	PV	10,4	21	7592	10	3796	8	284

Mikroplastiga saastunud vee kasutamine toidus võib tekitada täiendava võimaliku kokkupuuteviisi, mida ei ole veel uuritud (Danopoulos et al., 2020). WHO (2017) hinnangute kohaselt kasutatakse joogiks ja toidule lisamiseks päevas keskmiselt 7,5 liitrit vett inimese kohta. Ei ole selge, kuidas ja mis määral vees olevad mikroplastid toiduainetesse imuvad, kuid eeldatakse, et see sõltub toidu valmistamise viisist (Danopoulos et al., 2020). Ei ole teada, millises koguses mikroplasti siseneb inimese seedetrakti toidu ettevalmistamisel ning õhus lendleva mikroplasti settimisel toidule

(Cox et al., 2019). Esialgset hinnangud ennustavad, et inimesed võivad aastas alla neelata 13 731–68 415 täiendavat mikroplasti osakest kiudude sadestumisel atmosfäärist (Catarino, Macchia, Sanderson, Thompson, & Henry, 2018).

Üheks probleemiga tegelemise võimaluseks on leida, millised kemikaale leidub inimese kehas (Galloway, 2015). Inimese biomonitoring hõlmab keskkonna saasteainete ja/või nende metaboliitide kontsentratsiooni mõõtmist inimese kudedes või kehavedelikes, näiteks veres, rinnapiimas, sülgjes või uriinis (Louro et al., 2019). Tulemus koondab kokkupuude erinevatest allikatest, tagades seega täpsema hinnangu keha koormusele (*Ibid*). Sellise lähenemise kasutamine on näidanud, et inimkehas leidub plasti tootmisel kasutatavaid kemikaale (Galloway, 2015). Mõne kemikaali esinemist on leitud sellistes kontsentratsioonides, mis on loomadele tunnistatud kahjulikuks (Melzer, Rice, Lewis, Henley, & Galloway, 2010).

Selleks, et saada täpsemat infot mikroplastide sisalduse kohta inimkehas, on teadlased loonud uue meetodi, millega on tulevikus võimalik leida mikro- ja nanoplasti osakesi elunditest ja kudedest (American Chemical Society, 2020). Meetodi arendamiseks ja testimiseks lisati mikroplasti osakesi 47 kopsu-, maksa-, põrna- ja neerukoeproovidele, mis saadi neurodegeneratiivsete haiguste uurimiseks loodud koepangast (*Ibid*). Pärast seda analüüsi proove voolutsütomeetria abil (*Ibid*). Tulemused näitasid, et mikroplasti oli võimalik tuvastada igas proovis (*Ibid*). Lisaks loodi ka arvutiprogrammi, mille abil saavad teised teadlased oma tulemusi standardiseeritud viisil jagada ning luua plastiga kokkupuute andmebaasi (*Ibid*). Meetod võimaldab tulevikus määrata saastatuse taset inimorganites kogu maailmas ning teeb võimalikus elundite ja inimrühmade kokkupuute võrdlemise ajas ja geograafilises ruumis (*Ibid*).

1.5 Mikroplast ja sellest tulenev oht inimese tervisele

Arvukad uuringud mikroplastide esinemise kohta keskkonnas ning mikroplastide leidmine inimese väljaheites on tõstatanud küsimuse mikroplastide mõjust inimese tervisele (Danopoulos, Twiddy, & Rotchell, 2020). Scherer, Weber, Lambert, ja Wagner (2017) sõnul, ei esinda mikroplastid ainult ühte stressorit, mille mõju saab lihtsalt hinnata, vaid suurt hulka potentsiaalselt ühiselt toimivaid stressoreid. Plastid esindavad üldiselt laias valikus materjale, millel kõigil on ainulaadsed füüsikalised omadused ja keemiline koostis (Andrady & Neal, 2009). Plasttoodete valmistamiseks kasutatavad lisandid (värvained, plastifikaatorid, stabilisaatorid), mis parendavad plasti füüsikalisi

omadusi, ei ole keemiliselt seotud plasti polümeeriga ning võivad seetõttu keskkonda vabaneda (Tickner, Schettler, Guidotti, McCally, & Rossi, 2001).

Plastidest võib soodsates tingimustes eralduda sünteetilisi lisaaineid, nagu ftalaadid, alküülfenoolid ja bisfenool A (Teuten et al., 2009). Engler (2012) toob uuringus välja, et vabanemine toimub peamiselt plasti osakese pinnalt, kuid on võimalik kemikaalide pidev difusioon osakese südamikust pinnale. Selle asjaolu tõttu võivad plastiosakesed endast kujutada pikaajalist kemikaalide allikat kudedele ja kehavedelikele, hoolimata asjaolust, et paljud neist kemikaalidest ei ole püsivad ja neil on kehas lühike poolestusaeg (*Ibid*).

Mikroplastidel on võime imada ja siduda kemikaale, antibiootikume ja raskemetalle uuteks saasteaineteks (Tang et al., 2020). Plastid võivad endasse imada saasteaineid nagu kloororgaanilisi pestitsiide, polüklooritud bifenüüle (PCB), polübroomitud difenüüleetreid (PBDE) ja polütsükliilisi aroomaatseid süsivesinikke (PAH) (Teuten et al., 2009), millest mõned on reproduktiivtoksilised ained ja kantserogeenid (Fasano, Bono-Blay, Cirillo, Montuori, & Lacorte, 2012). Plast võib endasse koguda raskemetalle nagu kaadmium, nikkel, tsink ja plii (Holmes, Turner, & Thompson, 2012; Rochman, Hentschel, & Teh, 2014) ning baktereid (McCormick, Hoellein, Mason, Schlupe, & Kelly, 2014), lähiümbrusest mitu korda kõrgemates kontsentratsioonides (Mato et al., 2001). Plastiosakesi peetakse olulisteks vektoriteks saasteainetele (Brennecke, Duarte, Paiva, Caçador, & Canning-Clode, 2016), mis on kantud Stockholmi konventsiooni nende teadaolevate otsete mõjude tõttu inimese tervisele (Vanden Bilcke, 2002).

On tõenäoline, et kogu evolutsiooni vältel on nii kopsud kui ka seedetrakt kokku puutunud lagundamatute nano- ja mikroosakestega (Powell et al., 2010). Pärast suukaudset manustamist kujutab soolestiku limaskest olulist barjääri, mis on arenenud toitainete tõhusaks kasutuselevõtuks ja potentsiaalselt kahjulike ainete või organismide kõrvaldamiseks (O'Hagan, 1996). Järelikult on keha välja töötanud mehhanismid, et reageerida selliste osakestega kokkupuutele (Wright & Kelly, 2017). Mikro- ja nanoplastide käitumine pärast soolestiku kaudu ringlusse sisenemist ei ole täielikult mõistetav, kuid on olnud uurimisobjektiks toiduainete pakendamise ja nanomeditsiini valdkonnas (Galloway, 2015). Kindlasti sõltub *in vivo* käitumine paljudest teguritest, nagu osakeste füüsikalised-keemilised omadused ja inimese füsioloogilise seisundi (*Ibid*). Bioloogiline reaktsioon mikroplastidele võib erineda reaktsiooniga teistele lagunematutele mikroosakestele, nende ainulaadse keemilise koostise ja omaduste tõttu (Wright & Kelly, 2017).

On uuritud mitut tüüpi polümeersete nano- ja mikroosakeste omastamist ja toksilisust ning leiud viitavad sellele, et mikroplastid võivad rakkude kaudu liikuda lümfisüsteemi

ja vereringesse (des Rieux et al., 2005), koguneda organitesse (Jani, McCarthy, & Florence, 1992) või mõjutada immuunsüsteemi ja rakkude tervist (Fröhlich et al., 2009). Värskem uuring näitab, et plastid võivad olla inimese rakkudele tsütotoksilised (Schirinzi et al., 2017). Laboratoorses testides on leitud, et monomeerid ja teised PVC, PS, PU ja PC koostisosad võivad olla kantserogeensed ja mõjutada organisme sarnaselt östrogeenhormooniga (Rochman et al., 2013). Need teadaolevad probleemid illustreerivad, miks mikroplasti peetakse murettekitavaks saasteaineks (Sharma & Chatterjee, 2017).

Meediaaruanded on suurendanud üldsuse teadlikkust mikroplastide olemasolu kohta toidus ja vees pärast arvukaid avaldatud uuringuid, kuid endiselt valitseb ebakindlus saastatuse ulatuse ja negatiivse mõju osas inimese tervisele (Kramm & Völker, 2018). Seda ebakindlustunnet kajastas ka Saksamaa Föderaalne Riskihindamise Instituudi (BfR) tarbijauuring, mis näitas, et 63% vastanutest oli kuulnud „toidus sisalduvatest mikroplastidest“ ja 52% on „mures toidus sisalduvate mikroplastide pärast“ (*Ibid*). Inimesed muretsevad kuna hüpoteetilisest riskist on teatatud (*Ibid*). Riski sotsiaalse võimendumise vähendamiseks on oluline, et eksperdid tegeleksid riskidega ja kontekstualiseeriksid neid suhetes teiste riskidega (*Ibid*).

Kehtivad toidu ja joogivee ohutuseeskirjad ning standardid kogu maailmas on võtnud toiduohutusega seotud riskijuhtimise osas vastu ettevaatuspõhimõtte (Danopoulos, Twiddy, & Rotchell, 2020). Põhimõtte nõuab, et kui võimalike kahjulike mõjude osas valitseb teaduslik ebakindlus, tuleb pärast olemasolevate tõendite esmase hindamise lõpule viimist ja põhjaliku riskihindamise alustamist kasutusele võtta riskijuhtimismeetmed (*Ibid*). Praeguste tõendite kaal näitab, et on aeg rakendada kaitsemeetmeid mikroplastide manustamise takistamiseks (*Ibid*).

2. MATERJAL JA METOODIKA

2.1 Proovide kogumine ja ettevalmistus

Uuringu läbiviimiseks soetati kohalikust toidupoest 30 pudelit joogivett. Katseks kasutati ainult Eesti tootjate pudelivett, mis on müügil jaekaubanduses. Katse viidi läbi 12 erineva tootega 9 erinevalt kaubamärgilt (vt tabel 2.1).

Tabel 2.1 Testitud pudelivee iseloomustus

Vesi	Pudeli värvus	Korgi värvus	Pudeli materjal	Korgi materjal	Tüüp	Iseloomustus
1	Sinine	Valge	PET	HDPE	Karboniseerimata	Põhjavesi/ 410 m sügavuselt
2	Helesinine	Helesinine	PET	HDPE	Karboniseeritud	Looduslik mineraalvesi/ 470 m sügavuselt
3	Läbipaistev	Valge	PET	HDPE	Karboniseerimata	Põhjavesi/ ≤ 200 m sügavuselt
4	Läbipaistev	Helehall	PET	HDPE	Karboniseeritud	Looduslik allikavesi/ 125 m sügavuselt
5	Läbipaistev	Valge	PET	HDPE	Karboniseerimata	Looduslik mineraalvesi/ 81,5 m sügavuselt
6	Läbipaistev	Tumesinine	PET	HDPE	Karboniseerimata	Põhjavesi looduskaitsealalt/ 55 m sügavuselt
7	Läbipaistev	Valge	PET	HDPE	Karboniseerimata	Looduslik mineraalvesi/ 500 m sügavuselt
8	Roheline	Tumesinine	PET	HDPE	Karboniseerimata	Allikavesi/ 130 m sügavuselt
9	Läbipaistev	Valge	PET	HDPE	Karboniseerimata	Looduslik mineraalvesi/ 210 m sügavuselt
10	Läbipaistev	Hall	Klaas	Alumiinium	Karboniseerimata	Looduslik mineraalvesi/ 542 m sügavuselt
11	Läbipaistev	Hall	Klaas	Alumiinium	Karboniseerimata	Looduslik mineraalvesi/ 210 m sügavuselt
12	Läbipaistev	Sinine	Klaas	Alumiinium	Karboniseerimata	Looduslik allikavesi/ 130 m sügavuselt

9 toodet oli pakendatud PET korduvkasutatavasse pudelisse ning 3 toodet klaaspudelisse. PET pudelite korgid olid valmistatud HDPE ning klaaspudelite korgid alumiiniumist. Kaks toodet 12 olid karboniseeritud ning ülejäänud karboniseerimata. Säilivusaja varieeruvus on toodete vahel minimaalne, seega ei mõjuta see uuringu tulemusi. Samast partiist võeti 3 erinevat PET pudelit. Kokku oli uuringus 27 pudelit vett PET pakendis. Võrdluseks lisati 3 kaubamärgi vesi klaaspudelites. Igast kaubamärgist valiti juhuslikult üks klaaspudelisi vesi. Kokku võeti 62 proovi 30 erinevast pudelist (54 proovi PET pudelitest ning 8 proovi klaaspudelitest).

Lisaks analüüsiti 3 proovi testveega ning pudeliveega võrdluseks võeti proovid Tallinna ja Tartu kraaniveest. Tallinna ja Tartu joogivesi saadi majapidamiskraanist ning koguti 500 ml klaaspudelisse. Pudelid loputati 3 korda kraaniveega ning kraaniveel lasti voolata 1 minut suurimal tugevusel enne vee pudelisse laskmist. Pudelid suleti kohe, et minimeerida õhust tulenevat saastet.

Analüüsid teostati Tallinna Tehnikaülikooli Tartu Kolledži laboris. Laboris kanti puuvillaseid mantleid, puudrivabu nitriilkindaid ning kaeti juuksed. Kõik pudelid markeeriti ning puhastati ja loputati destilleeritud veega, et vältida proovide saastumist pudelite väliskülje kaudu. Enne kasutamist pesti katses kasutatavad seadmeid destilleeritud veega. Pinnad puhastati etanooliga. Klein et al. (2017) sõnul on proovide võtmise ja ettevalmistamise ajal oluline vältida kokkupuudet plastist seadmetega, et hoida proovide saastumise võimalikkus madal. Seetõttu välditi töös plastmaterjalide kasutamist kogu protsessi vältel nii palju kui võimalik.

2.2 Mikroplastide eraldamine

Mikroplastiliste osakeste kindlaks tegemist takistavad sageli proovis leiduvad looduslikud osakesed (Klein et al., 2017). Seega on looduslike osakeste või bioloogilise materjali hävitamine vältimatu, sest see minimeerib plastiosakeste valesi tuvastamise või nende alahindamise proovides (*Ibid*). Proovide töötlemiseks ja mikroplastide eraldamiseks on teadlaste poolt kasutatud mitmeid erinevaid tehnikaid (*Ibid*). Loodusliku materjali keemiline hävitamine saavutatakse tihti proovi töötlemisel vesinikperoksiidi, vesinikperoksiidi ja väävelhappe segude ning Fentoni protsessi laadsete reaktsioonidega (*Ibid*). Need karmid tingimused võivad põhjustada tugevates happelistes lahustes ebastabiilsena käituvate plastide kao (*Ibid*).

Kuna töös sooviti välistada mikroplastide kadu, valiti osakeste eraldamiseks värvipigmentina bengaalpunane. Bengaalpunane absorbeerub orgaaniliste kiudude ja ainete pinnale ning seega saab seda kasutada veeproovides sisalduvate saasteainete koostise vaatlemiseks. Bengaalpunase kasutamine võimaldab mikroplaste visuaalselt paremini eraldada, et neid oleks võimalik hinnata (Lares, Ncibi, Sillanpää, & Sillanpää, 2019). Bengaalpunane valiti antud uuringus kasutamiseks välja ka seetõttu, et värvipigment ei ole mürgine ja värvib muid materjale peale plasti. Selle kaudu saab hinnata mikroplastide värvi, mis ei ole võimalik näiteks Niiluse punasega, mida samuti kasutatakse mikroplastide uurimisel ning mis värvib mikroplasti osakesi (Fischer, Paglialonga, Czech, & Tamminga, 2016).

Mitmed autorid on teatanud värvainega rakkude efektiivse värvimise ebaõnnestumisest, mis on olnud põhjustatud värvaine rakuseina tungimise raskustest (Rumin et al., 2015). Värvaine toime parendamiseks ning tõhusamaks absorbeerumiseks on lahustina kasutanud mitmesuguseid ained nagu atsetoon, dimetüülsulfoksiid (DMSO), etanool, dimetüülformamiid (DMF), isopropanool, etüleenglükool, heksaan või kloroform (*Ibid*). Antud uuringus valiti lahustiks atsetoon, kuna seda on ka varasemalt kasutatud värvi rakkudesse tungimise hõlbustamiseks mikroplastidega seotud uuringutes (Shim, Song, Hong, & Jang, 2016).

Proovide värvimiseks kaaluti analüütilise kaaluga Precisa XT 120a (Precisa Gravimetrics AG, Šveits, $d=0,0001$ g) 50 milligrammi bengaalpunast ($C_{20}H_2Cl_4I_4Na_2O_5$, Sigma Aldrich) 50 ml atsetoonis (CH_3COCH_3 , Sigma Aldrich, puhtusaste $\geq 99.5\%$) (Allen, 2016; Maes, Jessop, Wellner, Haupt, & Mayes, 2017). Värvilahus pipeteeriti pudelitesse arvestusega $100 \mu g$ 100 ml kohta.

Pudelitel lasti seista 30 minutit (joonis 2.1). Seejärel pipeteeriti pudelitest 5 ml värvitud joogivett filtreerimiseks. Proovide võtmiseks kasutavat pipetti loputati enne ja pärast proovide võtmist destilleeritud veega. Enne filtreerimist vaadeldi filtreid mikroskoobi all, et kontrollida saastumist enne filtreerimist. Õhuga kokkupuute minimeerimine nii proovide võtmise ajal kui ka laboris on Zhu et al. (2019) sõnul vajalik ennetav meede. Seetõttu kasutati töös mikroplastide eraldamise ajal tõmbekappi, et vähendada ristsaastumist õhus ja tolmus leiduvate mikroplastide poolt.



Joonis 2.1 Bengaalpunasega värvitud pudeliveed (Autori foto)

Esimeses katses kasutati filtrina 90 mm läbimõõduga ja 1,5 μm poorsusega Whatman Glass Microfiber 934-AH (GE Healthcare, Ühendkuningriik) filtreid. Proovid filtreeriti, filtrid asetati 90 mm Petri tassidele. Petri tassid markeeriti. Filtrid kuivatati 24 tundi 50 kraadi juures kuivatuskapis Memmert UFB-500 (Memmert, Saksamaa).

Teise katsena asetati filter 90 mm läbimõõduga Petri tassile ja filtrile pipeteeriti 5 ml värvitud pudelivett. Filtrina kasutati 90 mm läbimõõduga ja 1,5 μm poorsusega Whatman Glass Microfiber 934-AH (GE Healthcare, Ühendkuningriik) filtreid (joonis 2.2). Petri tassid markeeriti. Proove kuivatati 24 tundi 50 kraadi juures kuivatuskapis Memmert UFB-500 (Memmert, Saksamaa).



Joonis 2.2. Mõlema katse filtrid enne kuivatuskappi (Autori foto)

Üheksa filtrit asetati Petri tassidele ning pipeteeriti kolmele 5 ml värvitud testvett ning kuuetele 5 ml värvitud kraanivett (3 proovi Tartu kraaniveest ning 3 proovi Tallinna kraaniveest). Filtrina kasutati 90 mm läbimõõduga ja 1,5 μm poorsusega Whatman Glass Microfiber 934-AH (GE Healthcare, Ühendkuningriik) filtreid ning proove kuivatati 24 tundi 50 kraadi juures kuivatuskapis Memmert UFB-500 (Memmert, Saksamaa).

Kuivatusprotsessis on kasutatud erinevaid temperatuure 50–90°C vahel (Qiu et al., 2016). Mikroplastid deformeeruvad ja killustuvad kõrgel temperatuuril kuumutamisel (*Ibid*). Mikroplasti proovide kuivatamine alla 60°C juures võib läbipainde temperatuuri (*Heat deflection temperature* - HDT) põhjal olla hea meetod (*Ibid*).

2.3 Analüüsi meetodid

Pärast filtrite kuivatust kaaluti filtrid analüütilise kaaluga Precisa XT 120a (Precisa Gravimetrics AG, Šveits, $d=0,0001$ g), et leida tahkete ainete kogumass. Võimaliku saaste kaalu leidmiseks analüüsiti kuivatatud filtrite kaalu ning võrreldi seda puhaste filtrite keskmise kaaluga. Saadud tulemusi analüüsiti programmiga Microsoft Excel 2021.

Valgusmikroskoobi kasutamine plastosakeste visuaalseks uurimiseks on mikroplasti uuringutes üks kõige sagedamini kasutatavaid identifitseerimismeetodeid (Primpke et al., 2020). Seda on kasutatud peaaegu igat tüüpi keskkonnaproovide uurimiseks (nt vesi, setted, pinnas, mere- ja mageveeorganismid, toiduained, atmosfääri sadestus, tänavatolm ja reoveemuda) kogu maailmas läbi viidud uuringutes (*Ibid*). Mikroplastide kvantitatiivseks ja kvalitatiivseks tuvastamiseks kasutati uuringus stereomikroskoopi Euromex Nexius Zoom (Euromex, Holland), mudel NZ.1703-PG, suurendusel 100x.

Stereomikroskoop on üks enimkasutatavatest mikroskoopidest (Primpke et al., 2020). Plastiosakeste optimaalseks visualiseerimiseks kasutatakse välise valgusallikaga mikroskoopi, mis aitab osakeste 3D-kuju ja värv tuvastada (*Ibid*). Valgusmikroskoopia on sageli ühendatud ekstraktsiooni meetodiga, et eraldada plastosakesed muust materjalist ja kõrvaldada valepositiivsed tulemused (*Ibid*). Valgusmikroskoopia kasutamise eelis mikroplastide tuvastamise uuringutes on meetodi odavus, kuna enamik laboreid on varustatud sobiva mikroskoobiga (*Ibid*). Kõik muud vajalikud seadmed nagu Petri tassid, filtreerimisseadmed ja tangid on samuti taskukohased (*Ibid*).

Enne osakeste tuvastamist hoolitseti selle eest, et masin ja seda ümbritsevad platvormid oleksid tolmuvabad. Iga filter asetati mikroskoobi alla ja mikroplastide olemasolu ning suurus, kuju ja värv registreeriti mikroskoobiga uurimisel. 41 proovis leiduvad osakesed pildistati üles hilisemaks analüüsiks mikroskoobi juures oleva kaameraga Euromex Ultra HD, mudeli nr VC.3036 ning analüüsiti kaamerasse sisse ehitatud Euromex ImageFocus Plus tarkvaraga (joonis 2.3). Esimese katse filtreid uuriti mikroskoobi all, kuid osakesi üles ei pildistatud.



Joonis 2.3 Mikroplastide tuvastamine ja pildistamine Euromex ImageFocus Plus tarkvaraga (Autori foto)

Mikroplastid liigitati osakeste kuju põhjal: killud on jäigad, paksud, teravate kõverate servadega ja ebakorrapärase kujuga; niidid võivad olla lühikesed või pikad ja erineva paksusega; kiled on ebakorrapärase kujuga, väga õhukesed ja paindlikud ning tavaliselt läbipaistvad; kiud on ebakorrapärase kujuga ning tavaliselt õhukesed, lamedad ja pikad, samal ajal kui graanulid on pehme ja sfäärilise kujuga (Kovač et al., 2016).

3. TULEMUSED

Töös uuriti 62 proovi Eestis toodetud pudeliveest, et leida võimalik mikroplastiga saastatus. Lisaks analüüsiti 3 testproovi ning 6 proovi kraaniveest – kolm Tallinna ning kolm Tartu veest. Katsete tulemusest selgus, et kõikide kaubamärkide vesi oli mikroplastiga saastunud ning kõik uuritud proovid sisaldasid mikroplasti osakesi. Testproovidest mikroplaste ei leitud.

Arvutati võimalik saaste kaal proovides. Filtrite kaalumise põhjalikumad tulemused ja saaste kaalu leidmine on toodud välja lisas 1. Tabel 3.1 annab ülevaate saaste protsendist proovides. Statistiliselt oluline saaste kaal avastati 11 toote proovidest. Ühe toote saaste ei olnud statistiliselt oluline. Suurim saaste kaal leiti toodete nr 12, nr 7 ja nr 2 proovidest. Kõige vähem saastunud oli uuringu tulemuste põhjal Tallinna kraanivesi ning pudelivesi nr 1 ja nr 9.

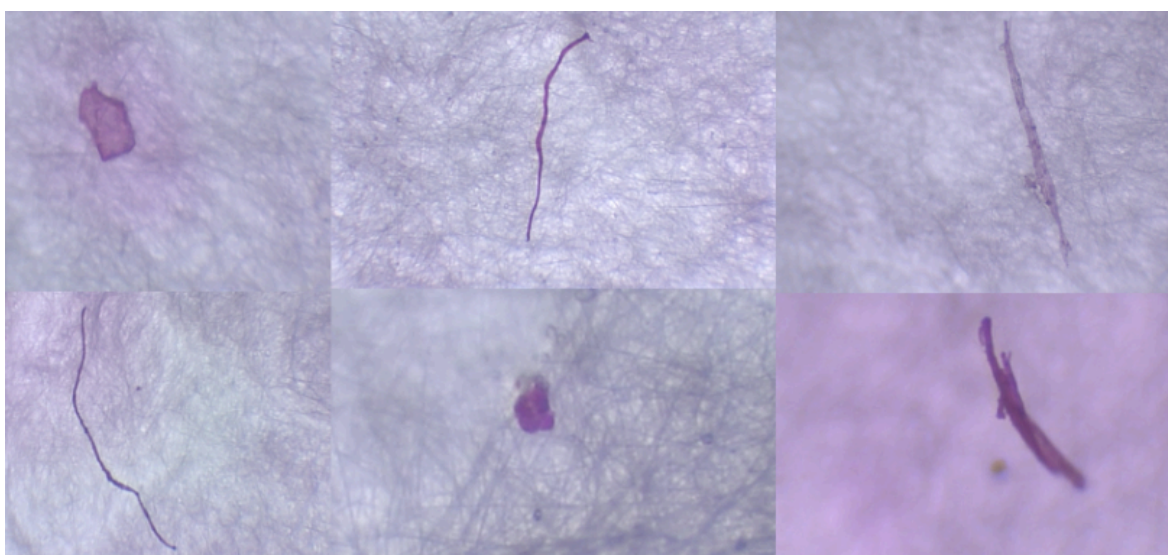
Tabel 3.1 Keskmine saaste kaal ja saaste protsent proovis vastavalt pudelile ning võrdluseks kraanivesi

Vee nr	Pudeli tüüp	Vee iseloomustus	Keskmine saaste kaal	Saaste % proovis
12	Klaas	Looduslik allikavesi 130 m sügavuselt	0,025	0,50
7	PET	Looduslik mineraalvesi 500 m sügavuselt	0,012	0,25
2	PET	Looduslik mineraalvesi 470 m sügavuselt	0,010	0,20
10	Klaas	Looduslik mineraalvesi 542 m sügavuselt	0,008	0,16
13		Tartu kraanivesi põhjaveest 40 - 400 m sügavuselt	0,007	0,14
5	PET	Looduslik mineraalvesi 81,5 m sügavuselt	0,006	0,11
4	PET	Looduslik allikavesi 125 m sügavuselt	0,002	0,04
11	Klaas	Looduslik mineraalvesi 210 m sügavuselt	0,002	0,04
8	PET	Looduslik allikavesi 130 m sügavuselt	0,002	0,04
3	PET	Põhjavesi kuni 200 m sügavuselt	0,001	0,03
6	PET	Põhjavesi looduskaitsealalt 55 m sügavuselt	0,001	0,02
9	PET	Looduslik mineraalvesi 210 m sügavuselt	0,001	0,01
1	PET	Põhjavesi 410 m sügavuselt	-	-
14		Tallinna kraanivesi pinnaveest	-	-

Pakendi materjali ja saaste kaalu vahel leiti seos. Tulemused näitasid, et klaaspudelis oli keskmine saaste kaal kõrgem kui plastpudelis – 0,012 g (0,23%) ja 0,004 g (0,08%) vastavalt. Proovides leidis lisaks sünteetilistele osakestele ka looduslikke osakesi, mille kaalu ei ole saaste kaalust maha arvestatud. Kasutatud meetodi abil ei olnud võimalik täpsemalt teada, kui suure osa saaste kaalust moodustasid mikroplastid. Visuaalne vaatlus stereomikroskoobiga kinnitas siiski asjaolu, et valdavalt domineerisid proovides mikroplastid.

Saaste kaalu ja veeallika vahel seost ei leitud. Kõrgeima saaste kaaluga toode oli klaaspudelis allikavesi, millele järgnes kaks looduslikku mineraalvett PET pudelis. Ühe kaubamärgi PET pudeli veest leiti vähem saastet kui klaaspudeli veest, kuigi toodetes kasutatakse sama veeallikat. Kõige puhtam pudelivesi pärines 410 meetri sügavuselt põhjaveest. Kõige sügavamalt pärinevad pudeliveed (470 m, 500 m, 542 m) olid saastumise protsendi poolest saastetabeli 3.1 eesotsas. Tartu kraanivee puhtus jäi alla Tallinna kraaniveele ning kaheksale testitud pudeliveele kaheteistkümnest. Toodete karboniseerimisel saaste kaaluga seost ei leitud. Kaks toodet olid karboniseeritud, kuid saaste kaal ei olnud märkimisväärselt erinev karboniseerimata veest.

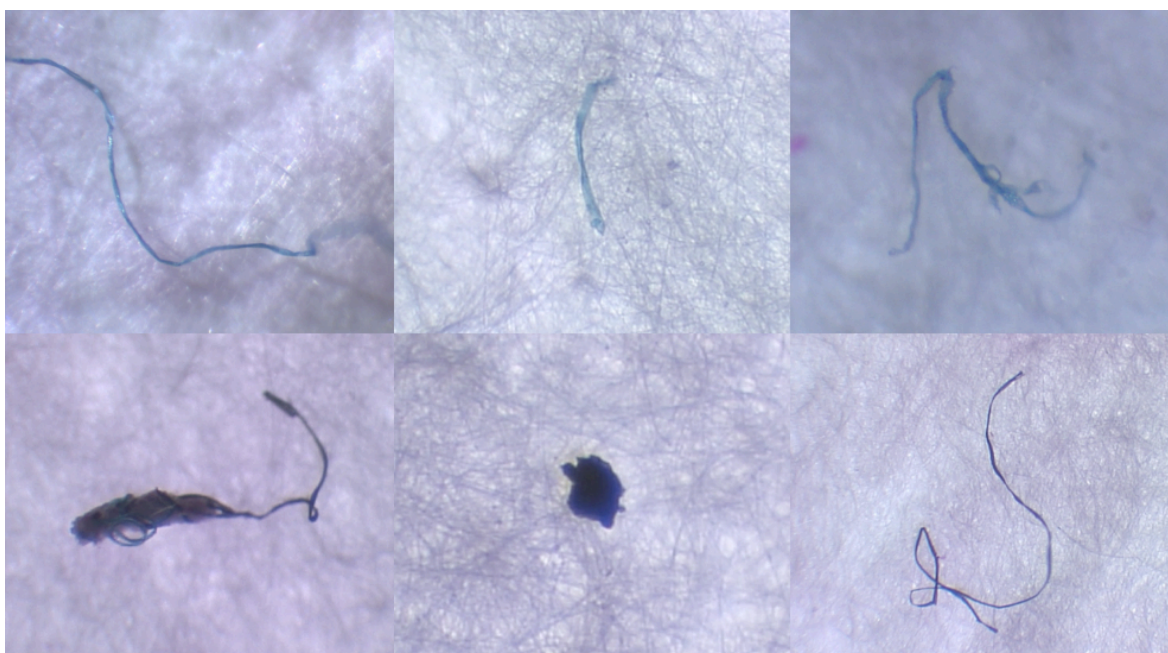
Proovide visuaalsel vaatlusel stereomikroskoobiga välistati kõik osakesed, mis olid värvunud hele- või tumeroosaks (joonis 3.1) tänu bengalpunase kasutamisele. Bengalpunane värvus looduslikke osakesi efektiivselt ning neid oli lihtne ja kiire sünteetilistest osakestest eristada. Looduslike osade seas domineerisid kiud.



Joonis 3.1 Looduslikud osakesed, mis on värvunud bengalpunasega (Autori foto)

Proovides tuvastati siniseid, läbipaistvaid, valgeid, musti, kollaseid ja hõbedasi mikroplaste. PET pudelivee, klaaspudelis vee ja kraanivee vahel erinevusi ei täheldatud ning proovides leidis kõiki nimetatud värve olenemata vee tüübist. Sinised osakesed moodustasid ligikaudu poole vaadeldud mikroplastide koguarvust. Kolmveerand osakestest olid läbipaistvad ning muid värvi osakesi leidis proovides alla 5%.

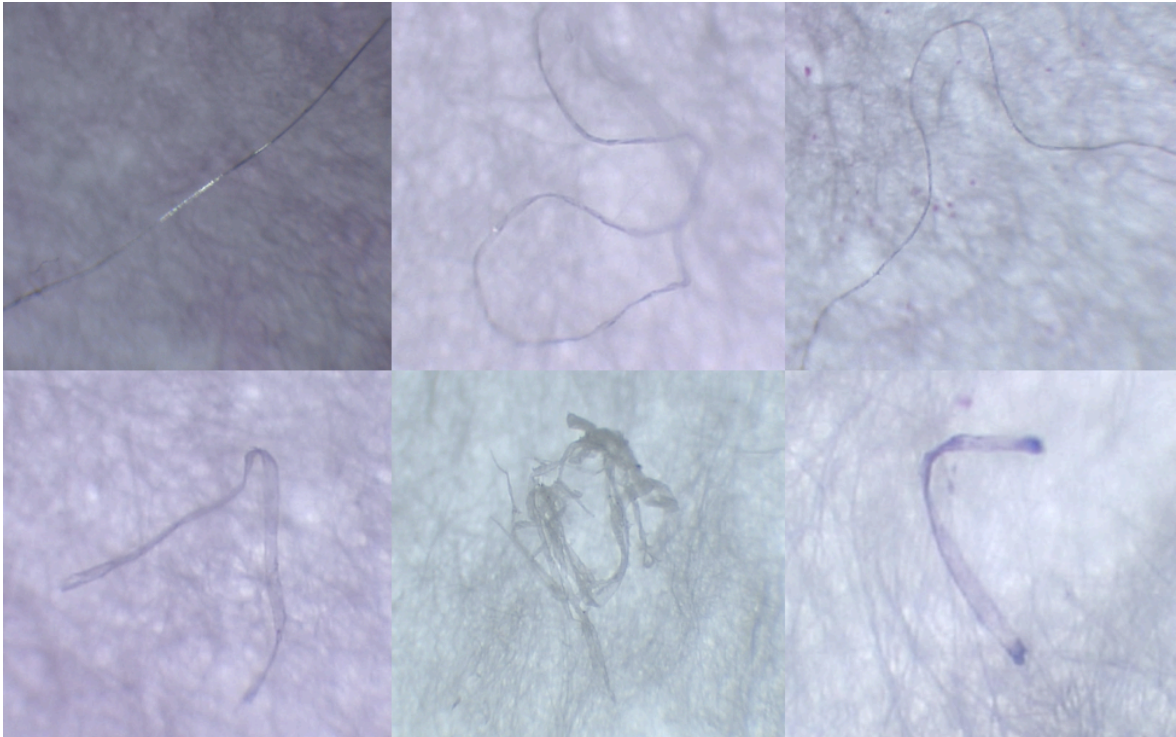
Kõikides proovides domineerisid sinised mikroplasti osakesed (joonis 3.2), mida leiti nii esimese kui ka teise katse tulemusena. Tuvastati nii hele- kui ka tumesiniseid osakesi. Helesiniseid osakesi oli proovides ainult kiudude kujul, kuid tumesiniseid osakesi nii kiudude kui kildudena. Kui helesinised osakesed olid pigem sirged kiud, siis tumesiniste osakeste seas domineerisid keerdus kiud. Siniseid mikroplasti osakesi ei tuvastatud sama värvi korgiga toodetes oluliselt rohkem ning siniseid osakesi leiti ka pudelivees, mille kork oli valge või hall. Ka valgete osakeste osakaal ei olnud sama värvi korgiga toodetes suurem. Lisaks leiti nii siniseid kui ka valgeid osakesi kraaniveest.



Joonis 3.2 Hele- ja tumesinised osakesed joogivees (Autori foto)

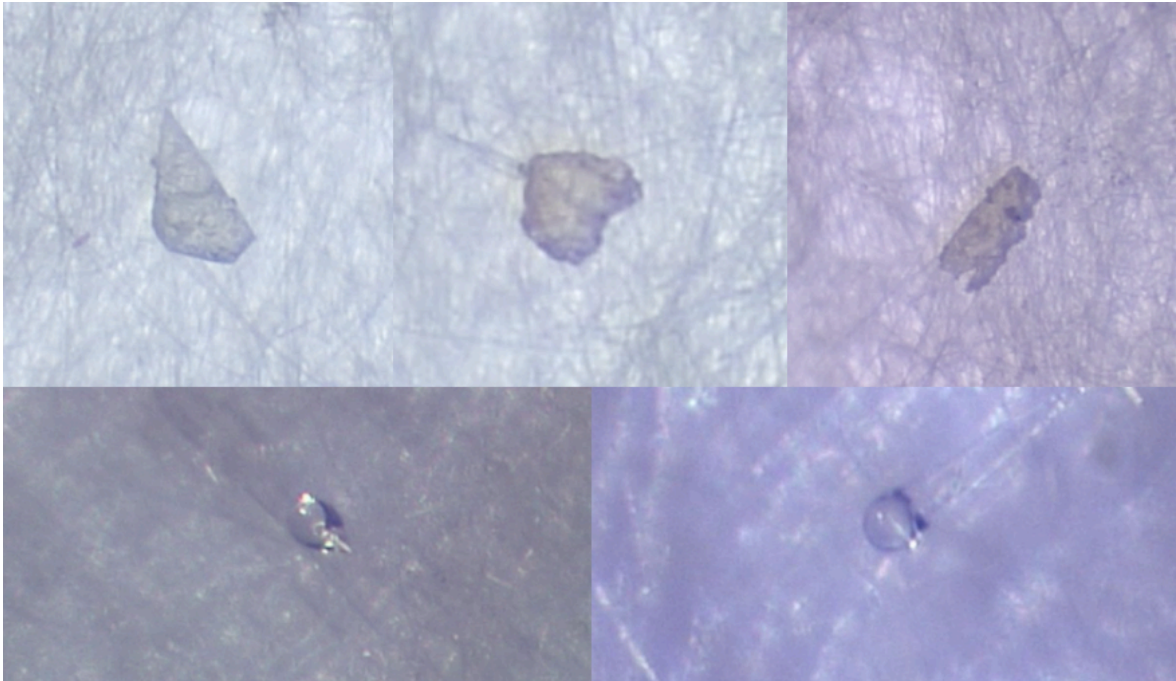
Läbipaistvate osakeste seas domineerisid kilejad mikroplastid, mis olid ebakorrapärase kujuga, õhukesed ja lamedad (joonis 3.3 järgmisel leheküljel). Kilesid leiti ainult läbipaistvana ehk muid kilejate mikroplastide värve ei suudetud proovidest tuvastada. Klaaspudelites ning kraanivees tuvastati võrreldes PET pudelis veega tunduvalt vähem

kilejaid mikroplaste. Proovidest avastati ka erinevat värvi niite, mis olid enamjaolt pikad ja hõbedased ning mida ei suudetud terves ulatuses pildile jäädvustada (joonis 3.3).



Joonis 3.3 Ülemisel real proovidest leitud niidid ning alumisel real kiled (Autori foto)

Veeproovides domineerisid kuju põhjal kiud, millele järgnesid niidid, killud ja pärlid. Kraanivees täheldati tunduvalt rohkem ümaraid korrapärase kujuga mikroplaste, mida suudeti tuvastada ainult läbipaistvana (joonis 3.4 järgmisel leheküljel). Proovidest leitud killud olid sinised, läbipaistvad, valged ning mustad. Enim kilde leiti PET pudeliveest ning need olid põhiliselt läbipaistvad (joonis 3.4 järgmisel leheküljel). Klaaspudelis veest läbipaistvaid kilde ei leitud. Kollaseid mikroplaste leiti ainult kiudude kujul ning hõbedasi niitide kujul.



Joonis 3.4 Ülemisel real pudelivee proovidest leitud killud ning alumisel real ümarad mikroplasti osakesed kraanivee proovidest (Autori foto)

Leiti, et Eestis toodetud pudelivee mikroplasti sisaldust tuleb kaaluda terviseriskina, toetudes asjaolule, et kõikidest proovidest tuvastati mikroplasti osakesi ning visuaalselt suudeti iseloomustada ainult $>100 \mu\text{m}$ suuruseid osakesi.

4. ARUTELU JA JÄRELDUSED

Mikroplastide analüüsimine on teadlastele keeruline, kuna nende väike suurus raskendab osakeste määramist ning nõuab keerukamaid analüütilisi lähenemisviise. Proovid sisaldavad looduslike päritolu osakesi, mis segavad mikroplastide visuaalset tuvastamist. Seetõttu on mikroplastide eraldamiseks ja looduslike osakeste arvu vähendamiseks vaja proovide ettevalmistamiseks sobivaid meetodeid. Mikroplastide hävitamise riski vähendamiseks tuleb vältida karmi keemilist töötlemist, kõrgeid temperatuure ja mitmeastmelisi analüüsi meetodeid. Hetkel on saadaval olevad analüüsimeetodid mikroplastide avastamiseks veekeskkonnast endiselt väga kallid. Seega on mikroplastide analüüsimisel oluline vajadus välja töötada lihtne, odav ja täpne meetod, kuna usaldusväärne tulemus on tähtis.

Tööst selgus, et mikroplastide eraldamiseks bengaalpunase kasutamine ei eelda kallist varustust ja võimaldab kiiresti hinnata suurt hulka proove mikroplastide tuvastamiseks. Meetod pakub tõhusat ja mugavat vahendit looduslike materjalidega segatud mikroplastide identifitseerimiseks ja edasiseks uurimiseks mikroskoobiga. Arvestades, et bengaalpunane peaks end siduma looduslike materjalide või kiududega, peeti loogiliseks eeldada, et leitud osakesed on sünteetilised ja neid võib klassifitseerida kui mikroplaste. Varasemalt on tõstatatud küsimus bengaalpunase kasutamise efektiivsuse kohta looduslikult esinevate orgaaniliste osakeste värvimiseks. Lachenmeier, Kocareva, Noack, ja Kuballa (2015) on arvamusel, et värvaine välistab vale-negatiivselt mõned sünteetilised ained (näiteks PVPP) ning mitteplastiliste ühendite, näiteks tärklise või kiiselguuri puhul võib esineda valepositiivseid tulemusi. Ei ole teada, milline on valede tulemuste oht pudelivee puhul. Selle kinnitamiseks on vaja läbi viia spektroskoopiline analüüs.

Lares et al. (2019) ei pidanud bengaalpunasega värvimist eriti praktiliseks. Nende uuringus läbi viidud värvimisprotseduuri käigus ei värvunud tsellulooskiud roosaks nagu teised orgaanilised materjalid (nt vill). Bengaalpunane põhjustas mõningate PS ja PVC kildude värvis kergeid muudatusi (*Ibid*). See ei ole kooskõlas varasemate uuringutega, kus leiti, et bengaalpunane sobib PS ja PE jaoks (Ziajahromi, Neale, Rintoul, & Leusch, 2017). Antud töös leiti, et bengaalpunase kasutamine oli efektiivne ning kiire meetod uuringu läbiviimiseks. Osakesed värvusid hõlpsalt roosaks ning meetod võimaldas sünteetilisi osakesi looduslikest eristada. Tulemus kattub ka hiljuti läbiviidud uuringuga Makhdoumi et al. (2020) poolt, kus kasutati pudelivee proovides mikroplastide

eraldamiseks bengaalpunasega värvimist ning leiti, et bengaalpunane värvis looduslikke osakesi ning mikroplastid jäid oma algsesse värvi ja olid hõlpsasti tuvastatavad.

Töös valiti mikroplastide analüüsimiseks visuaalne identifitseerimine stereomikroskoobi abil. Mikroplastide tuvastamiseks on kehtestatud kolm kriteeriumit, mis võimaldavad eristada mikroplaste teistest materjalidest, eelkõige bioloogilistest ainetest, järgmiselt: mikroplasti osakestel ei tohi olla nähtavaid rakulisi ega orgaanilisi struktuure; kiud peaksid olema kogu pikkuses võrdselt paksud; ja osakestel peaks olema selge ja homogeenne värv (Hidalgo-Ruz et al., 2012; Marine & Environmental Research Institute, 2017). Nende kriteeriumide järgimisel saab Hidalgo-Ruz et al. (2012) sõnul osakesi määratleda kui plasti. Töös järgiti mikroplastide tuvastamisel eelnevalt mainitud kriteeriumeid ning kuna kasutati ka bengaalpunast paremaks identifitseerimiseks, siis järeldati, et kõik leitud osakesed olid mikroplastid. Kuna mikroplaste leiti igast proovist, võib väita, et kõikide Eesti kaubamärkide pudelivesi sisaldab mikroplasti.

Pakendi materjali võrdlusel leiti klaaspudelitest suurem saaste protsent, mis kattub Oßmann et al. (2018) uuringuga, kus analüüsiti proove PET pudelitest ja klaaspudelitest ning leiti suurim keskmine mikroplastide arv klaaspudelitest. Töö tulemust võib mõjutada asjaolu, et uuringusse valiti kolm klaaspudelit, kuid plastpudeleid oli analüüsiks kolm korda rohkem. Teisalt võeti ka teiste autorite (Schymanski et al., 2018; Oßmann et al., 2018; Kankanige & Babel, 2020) poolt analüüsiks väiksem arv klaaspudeleid võrreldes PET pudelite kogusega. Schymanski et al. (2018) ja Kankanige & Babel (2020) leidsid suurima arvu mikroplaste PET korduvkasutatavatest pudelitest, küll aga rakendati analüüsimeetodina spektroskoopiat. Seetõttu ei saa uuringute tulemusi üks ühele võrrelda.

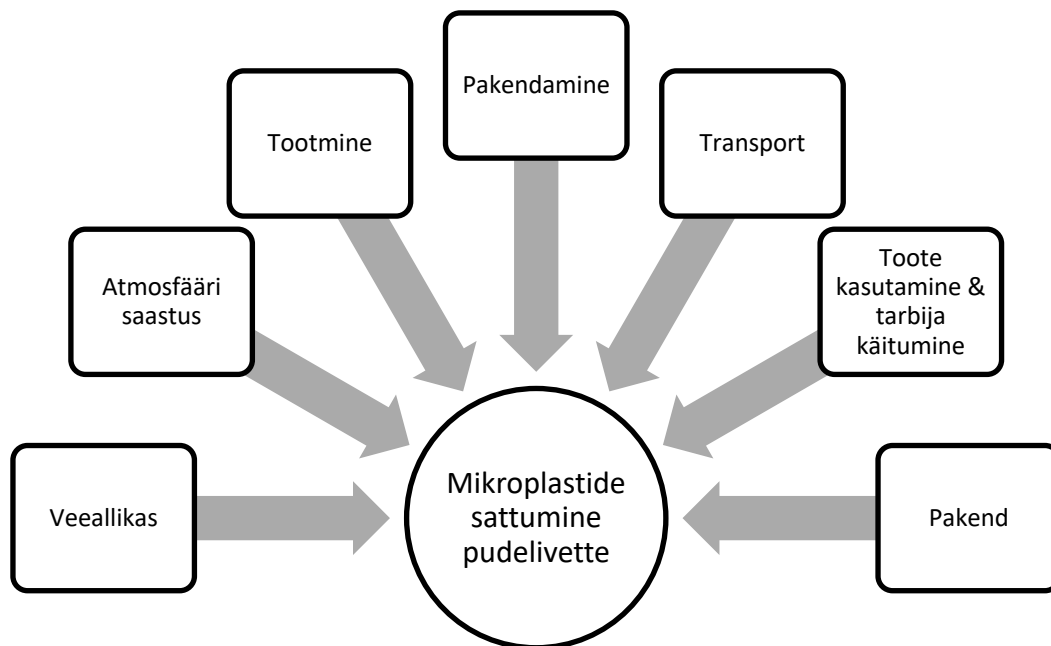
Mitmed uuringud on vaadelnud PET tagastatavate ja PET ühekordsete plastpudelite mikroplastide kontsentratsiooni vahet. Nii Oßmann et al. (2018) kui ka Schymanski et al. (2018) leidsid taaskasutatavatest PET pudelitest suuremas koguses mikroplaste kui ühekordselt kasutatavatest PET pudelitest. Antud töös ei olnud võimalik sellist võrdlust teostada, kuna kõik Eestis toodetud veed on pakendatud taaskasutatavatesse PET pudelitesse ning ka muud Eesti jaekaubanduses müügil olevad veed on valdavalt tagastatavatest pudelites.

Töös ei olnud võimalik veeallika ja saastatuse taseme vahel seost luua. Kõik uuringusse valitud pudeliveed pärinesid põhjaveest. Ei leitud ühtegi Eestis toodetud pudelivett, mis pärineks pinnaveest. Küll aga leiti sügavamalt pärinevast vees suurema saastatusega proovid. Ei ole teada, mis võib sügavamates kihtides saastet tekitada. On võimalik, et saaste ei olnud seotud vee sügavuse vaid muude tootmis- ja filtreerimisprotsessidega. Ei välistatud tootmis-, puhastamis- ja täiteprotsesside mõju ning olulisust mikroplastide

allikana. Storck, Kools, & Rinck-Pfeiffe (2015) arvates on pinnavee toorveena kasutatavad piirkonnad tõenäolisemalt mõjutatud mikroplastiga saastatusest. Antud töös oodati Tallinna kraanivee proovidest kõrgemat saaste protsenti, kuna ka Aslam, Ali, Mortula, ja Attaelmanan (2020) leidsid, et mikroplastide kogus keskkonnas on suurem tiheda asustusega piirkondades või linnakeskuste lähedal. Uuringust järelsus, et Tallinna kraanivesi oli puhtaim kõikidest analüüsitud proovidest. Kuna Tallinna kraanivesi pärineb pinnaveest, siis on võimalik, et töötlemiseks kasutatakse karmimaid meetodeid ning vesi läbib põhjalikuma filtreerimise. Põhjavesi on tavaliselt kvaliteetsem, kuna see läbib loodusliku filtreerimise läbi pinnase ja kivimite ning vajab vähemat puhastamist.

Kraanivee proovides domineerivaid kerajaid mikroplaste võib tõenäoliselt liigitada primaarseteks mikroplastideks kehahooldustoodetest või kosmeetikast, mida ei ole suudetud vee puhastamisel eemaldada. Eeldati, et hele- ja tumesinised osakesed pärinevad pudelikorkidest, kuid tulemused näitasid, et siniseid osakesi leidis kõikides proovides nii klaas- kui ka plastpudelis ning kraanivees. Ei ole teada siniste osakeste päritolu - osa neist võib tuleneda pakendist või veeallikast, kuid suurema tõenäosusega pärinevad osakesed tootmisprotsessist. Looduslikud osakesed olid peamiselt kiud, mis võivad koosneda näiteks puuvillast või linast (Dris et al., 2017). Leitud läbipaistvad ja valged tõenäoliselt PE ja PP (vajalik kinnitamine FTIR meetodiga) osakesed ei saanud tuleneda pakendist, sest korgid olid valmistatud HDPE ja alumiinium ning pudeli keha PET ja klaasist. Erinevalt teistest mikroplastide uuringutest pudelivees (Mason et al., 2018; Oßmann et al., 2018; Schymanski et al., 2018; Zuccarello et al., 2019) ei saanud Winkler et al. (2019) tulemusi veeproovidest, vaid uurisid otseselt pudelit ja pudelikorke ning leidsid pakendi mõju mikroplastide manustamisele. Pudeli keha ja kork kujutavad endast otsest kokkupuuteallikat pudelist joomise ajal. Kuigi PET ja HDPE on tunnustatud toidu pakendamisel ohutuks, võib materjalidest tihedal kasutamisel siiski mikroplasti vabaneda.

Lähtudes varasematest kraanivee ja pudelivee uuringutest koostati joonis 4.1 võimalike mikroplastide allikate kohta pudelivette. Leiti põhilised allikad milleks võivad olla: veeallikas, atmosfääri saastus, tootmine (nt pudelite puhastamine ja villimine), pakendamine, transport ja selle tingimused, toote kasutamine ja tarbija käitumine (nt plastpudeli korduvkasutus, pudeli pigistamine, pidev korgi keeramine), pakendi tüüp ning selle eripärad.



Joonis 4.1 Mikroplastide võimalikud allikad pudelivette (Autori joonis)

On tõenäoline, et uuring alahindab tegelikke mikroplasti kontsentratsioone, kuna nende eraldamine ja identifitseerimine põhineb visuaalsel vaatlusmeetodil ning välistab kõik väiksemad osakesed, mis ei olnud mikroskoobiga tuvastatavad. Üldiselt leitakse, et sel viisil saab visuaalselt iseloomustada ainult $>100 \mu\text{m}$ suuruseid osakesi (Uhl et al., 2018). On võimalik, et kui antud töös oleks kasutatud spektroskoopiat, oleks leitud mikroplastide kogus suurem, toetudes Kankanige & Babel (2020) uuringule, kus mikroplastide kogus suurenes väiksemate fraktsioonide korral. Ka Oßmann et al. (2018) uuringus moodustasid osakesed $\leq 5 \mu\text{m}$ 90% leitud osakestest. Antud töös kasutatud meetodiga ei olnud võimalik sellises suuruses osakesi tuvastada.

Stereomikroskoobi abil ei olnud võimalik kindlaks teha polümeeri tüüpi. Kirjanduses omistatakse läbipaistvad mikroplastid PP ja valged osakesed PE (Rodríguez-Seijo & Pereira, 2017), seega omistati ka selles uuringus läbipaistvad osakesed PP ja valged osakesed PE. Arvestades, et tavaliselt koosnevad mikropärlid PE (Sun, Ren, & Ni, 2020) ning neid leiti kraanivees olulisel määral, võib ka antud töös leitud mikropärlid lugeda PE. Tulemus kattub Mason et al. (2018) uuringuga, kus leiti PP 54% ja PE 10% ning Kankanige & Babel (2020) teadustööga, kus avastati PE 24% ja PP 18% proovidest. Tulevastes uuringutes oleks soovituslik mikroplastide identifitseerimiseks kasutada lisaks bengaalpunasele ja mikroskoobile FTIR või Raman spektroskoopi, mis annaks täpsema tulemuse ning võimaldaks leida mikroplastide arvu liitri vee kohta nagu seda on tehtud varasemates uuringutes.

Uuringus filtreeriti proovi kohta 5 ml vett. Ei ole teada, milline oleks olnud tegelik mikroplastide hulk, kui kogu pudelite sisu oleks filtreeritud. Kui võtta kõige saastunuma veega pudel ning eeldada, et sama kogus mikroplaste on ka ülejäänud vees oleks 500 ml pudeli kohta saaste kaal 2,5 g ehk 0,5%. Koelmans et al. (2019) leiavad, et liiga väike proovi maht vähendab osakeste leidmise võimalust ja uuringu võimsust ning suurendab veamäära. Kui vaadata varasemaid uuringuid, siis proovide suurused uuringu kohta on väga erinevad. Proovide maht on varasemates uuringutes vahemikus 36–320 000 liitrit kraanivee kohta ja 3–130 liitrit pudelivee kohta. Hetkel puudub metoodiline konsensus valimi suuruse osas (Danopoulos et al., 2020). Töös leiti, et järgnevates uuringutes on suurem proovi maht vajalik ning suurema koguse vee filtreerimine tagab usaldusväärsemad tulemused.

Töös oli keeruline tagada mikroplastide vaba keskkond, kus proovide võtmise ja filtreerimise seadmed ei oleks enne katseid mikroplastiga saastunud. Ei ole teada, milline oli labori õhu saastatus. Tulevastes uuringutes oleks soovitatav enne tööprotsessi ja mikroplastide eraldamist ja identifitseerimist uurida võimalikku õhu saastumist. Zhao, Zhu, & Li (2015) on välja pakkunud õhu saastumise kontrollimise analüüsid filtri kaudu imetud õhuproovi. Teine võimalus proovide saastatuse hindamiseks, on tühja filtri asetamine Petri tassi, proovide võtmise toimumispiirkonna lähedale ning Petri tassi avatuks jätmine kogu protsessi vältel (Barrows, Neumann, Berger, & Shaw, 2017). Seejärel peab filter läbima samad töös kasutatavad analüüsisammud, et filtrit saaks võrrelda teiste proovidega. Järgnevates uuringutes oleks kindlasti vajalik kõikide pindade eelpesu ja puhastamine. Kui ei kanta laborikitleid ja kindad, siis tuleks Bagaev, Khatmullina, & Chubarenko (2018) sõnul kanda riideid, mille värv on kergesti äratuntav või salvestada kasutatavad materjalid ja värvid sellisel viisil, et need oleks hiljem võimalik proovidest sortimise käigus eraldada.

Kuigi Petri tassid olid valmistatud polüstüreenist, välistati nendest anumatest tulenev saastumine, kuna varasemas uuringus leidsid Schymanski et al. (2018), et see ei mõjutanud uuringu tulemusi. On leitud, et mikroplast võib kuivamise ajal kinnituda Petri tassi seintele (Lares et al., 2019). On võimalik, et Petri tassidest toimus ristsaastumine, kuna kuivatusprotsessid olid kõik proovid kuivatuskapis lahtiselt. Petri tassid oleks võinud pärast värvitud vee pipeteerimist ja proovide filtreerimist katta alumiiniumfooliumiga, mis oleks aga tunduvalt pikendanud proovide kuivamise aega. Lisaks olid proovid lahtiselt vahetult enne mikroskoobiga uurimist ning mikroskoobiga uurimise ajal. Selles etapis võis tekkida proovide saastatus, kuid see ei mõjutanud saaste kaalumise tulemisi, sest kaalumise protsess viidi läbi enne visuaalset analüüsi mikroskoobi abil.

Hetkel on enamus pudelivee uuringuid läbi viidud Euroopas ning arengumaade kohta on vähe infot. Kindlasti tuleks leida rohkem andmeid erinevate riikide kohta, et oleks võimalik luua andmebaas. Saadaval olevaid uuringuid on raske omavahel võrrelda uuritud osakeste erineva suuruse ja kasutatud meetodite tõttu. Uuringute tulemused erinevad märkimisväärselt. Schymanski et al. (2018) leidsid tagastatavatest PET pudelitest keskmiselt 118 osakest/l, samas kui Oßmann et al. (2018) uuringus leiti 2649 osakest/l. Pivokonsky et al. (2018) ja Mintenig et al. (2019) kraanivee uuringute tulemused erinesid samuti olulisel määral. Keskmise mikroplastide sisaldus töödeldud vees oli Pivokonsky et al. (2018) uuringus 243–684 osakest/l, kuid Mintenig et al. (2019) uuringus jäid kindlaksmääratud kontsentratsioonid vahemikku 0–7 osakest/m³. Tulemuste erinevused võivad tekkida uuritud osakeste suuruse ja veeallikate tõttu. Kosuth et al. (2018) selgitavad erinevust selliste muutujatega nagu veeallikas, asustustihedus ja vee filtreerimise meetodid. Hetkel puuduvad mikroplastide uurimiseks ja tuvastamiseks standardiseeritud meetodid. Osakeste kontsentratsioonid erinevad uuringute vahel oluliselt, kuna kasutatakse erinevaid proovide võtmise, eraldamise, puhastamise ja identifitseerimise meetodeid. Mikroplastide eraldamine, identifitseerimine ja kvantifitseerimine tuleks standardiseerida.

Ei saa väita, et Eesti joogivees olev mikroplastide kogus ei ole oluline terviserisk. Mikroplasti leiti kõikidest proovidest, sh pudeliveest. On vaja läbi viia spektroskoopiline uuring mikroplastide kontsentratsiooni leidmiseks erinevat tüüpi pudelitest ning lisaks ka kraaniveest. Töös kasutatud meetod seda ei võimaldanud, kuid kinnitas mikroplasti olemasolu pudelivees murettekitavates kogustes. Kuna kasutatud meetodiga ei olnud võimalik arvutada päevast või aastast tarbimise kogust, tuleks seda teha tulevastes töödes. Kuna mikroplastide uurimise meetodid on pidevalt arenemas, loodetakse, et tulevastes töödes on võimalik täpsemalt hinnata joogivees leiduvate mikroplastide terviseriski ning mõju inimese tervisele.

KOKKUVÕTE

Magistritöö eesmärk oli välja selgitada Eestis toodetud pudelivee mikroplasti sisaldus ning analüüsida võimalikke saaste allikaid. Viidi läbi katse 12 erineva tootega 9 erinevalt kaubamärgilt. Kokku võeti 62 proovi 30 erinevast pudelist. 9 toodet oli pakendatud PET korduvkasutatavasse pudelisse ning 3 toodet klaaspudelisse. Lisaks analüüsiti 3 proovi testveega ning pudeliveega võrdluseks võeti proovid Tallinna ja Tartu kraaniveest. Töös kasutati mikroplastide eraldamiseks bengaalpunast ning analüüsiks stereomikroskoopi. Lisaks kaaluti uuritud filtreid analüütilise kaaluga saaste kaalu leidmiseks.

Kõrgeima saaste kaaluga toode oli klaaspudelis allikavesi, millele järgnes kaks looduslikku mineraalvett PET pudelis. Kõige puhtam pudelivesi pärines 410 meetri sügavuselt põhjaveest ning kõikide proovide madalaima saaste kaaluga oli Tallinna kraanivesi. Mikroplastide eraldamisel bengaalpunase kasutamine võimaldas sünteetilisi osakesi kergesti looduslikest eristada ning arvestades seda, et bengaalpunane peaks end siduma ainult looduslike materjalidega, peeti leitud osakesi mikroplastideks. Tuvastati siniseid, läbipaistvaid, valgeid, musti, kollaseid ja hõbedasi mikroplaste. Sinised osakesed moodustasid ligikaudu poole vaadeldud mikroplastide koguarvust. Kolmveerand osakestest olid läbipaistvad ning muid värvi osakesi leidis proovides alla 5%. Veeproovides domineerisid kuju põhjal kiud, millele järgnesid niidid, killud ja pärlid.

Leiti põhilised mikroplastide allikad pudelivette tuginedes varasematele uuringutele: veeallikas, atmosfääri saastus, tootmine, pakendamine, transport, toote kasutamine ja tarbija käitumine ning pakendi tüüp. On tõenäoline, et uuring alahindab tegelikku mikroplastide kogust, kuna mikroplastide eraldamine ja identifitseerimine põhines visuaalsel vaatlusmeetodi, mis välistas kõik $>100 \mu\text{m}$ osakesed, mis ei olnud mikroskoobiga tuvastatavad. Uuringutes kasutatavad meetodid ei ole standardiseeritud ning see asjaolu raskendas töö tulemuste võrdlemist teiste teadustöödega. Töös oli keeruline tagada mikroplastide vaba keskkond ning järgnevates uuringutes on suurem proovi maht vajalik, et tagada usaldusväärsemad tulemused.

Esimesele hüpoteesile, et kõikide Eesti kaubamärkide pudelivesi sisaldab mikroplasti, saadi kinnitust. Töös leiti mikroplasti kõikidest analüüsitud proovidest. Teisele hüpoteesile, et mikroplasti sisaldus Eestis toodetud pudelivees on seotud pudeli materjaliga, saadi samuti kinnitust. Pakendi materjali võrdlusel leiti klaaspudelitest suurem saaste kaal. Kolmas hüpotees, et mikroplasti sisaldus Eestis toodetud pudelivees sõltub vee allikast, lükati ümber. Töös ei olnud võimalik veeallika ja saastatuse taseme vahel seost luua. Neljandale hüpoteesile, et mikroplasti sisaldus

Eestis toodetud pudelivees ei ole oluline terviserisk, ei saadud kinnitust. Töös kasutatud meetod abil leiti mikroplasti olemasolu pudelivees murettekitavates kogustes, kuid usaldusväärsemate tulemuste tagamiseks ja täpsemate järelduste tegemiseks on vaja läbi viia spektroskoopiline uuring suurema proovi mahuga. Kuna mikroplastide uurimise meetodid on pidevalt arenemas, loodetakse, et tulevastes töödes on võimalik täpsemalt hinnata joogivees leiduvate mikroplastide terviseriski.

Eesti joogivee mikroplasti sisaldust analüüsivad teadustööd on vajalikud ning valdkond vajab süvitsi uurimist. Töö tulemusi ei olnud võimalik võrrelda teiste uurimistöödega, mis käsitleksid mikroplastide kontsentratsiooni Eesti pudelivees, kuna sellised uuringud puuduvad. Tulevastes uuringutes oleks soovituslik mikroplastide tuvastamiseks kasutada FTIR või Raman spektroskoopi, et analüüsida mikroplastide materjali, leida mikroplastide kontsentratsioon liitri vee kohta ning tagada parem võrdlus teiste autorite töödega. Töö võimaldab tulevikus võrrelda erinevate meetodite täpsust ning tööd saab kasutada FTIR või Raman spektroskoopiaga võrdlemiseks.

SUMMARY

MICROPLASTIC CONCENTRATION IN ESTONIAN BOTTLED WATER

Keith Neilant

The aim of the master's thesis was to find microplastic concentration in Estonian bottled water and to analyze possible sources of contamination. According to the aim four hypotheses were set:

- 1) The bottled water from all Estonian brands contains microplastics
- 2) Microplastic concentration in Estonian bottled water is related to the material of the bottle
- 3) Microplastic concentration in Estonian bottled water depends on the water source
- 4) Microplastic concentration in Estonian bottled water cannot be considered as a significant health risk

In the present study 12 different products from 9 different brands were investigated for microplastic concentration using a staining method with Rose bengal and a stereomicroscope. A total of 62 samples were taken from 30 different bottles. 9 products were packaged in PET reusable bottles and 3 products in glass bottles. In addition, 3 samples with test water were analyzed and samples from Tallinn and Tartu tap water were taken for comparison. Used filters were analyzed to determine the weight of the contamination.

Microplastic contamination was found in all samples. The most contaminated product with the highest contamination weight was spring water in glass bottle, followed by two natural mineral waters in PET bottles. The purest bottled water came from groundwater 410 m deep and tap water from Tallinn was the purest out of all samples. Given the fact that Rose bengal should only bind to natural materials, the particles found were considered to be microplastics. Blue, transparent, white, black, yellow and silver colored microplastics were identified. Blue particles accounted for about half of the total number of microplastics observed. Three-quarters of the particles were transparent and less than 5% were in other colors. Based on shape fibers, threads, fragments and beads were found.

Main sources of contamination were water source, atmospheric fallout, production, packaging, transport, product use and consumer behavior, and packaging type. It is

likely that this study underestimates the actual amount of microplastics, as the separation and identification of microplastics was based on a method that excluded all particles $>100\ \mu\text{m}$. It was difficult to ensure clean and plastic free environment during the experiments and in subsequent studies a larger sample volume is needed to ensure more reliable results.

The first hypothesis that the bottled water from all Estonian brands contains microplastics, was confirmed. Microplastics were found in all analyzed samples. The second hypothesis that microplastic concentration in Estonian bottled water is related to the material of the bottle, was also confirmed. When comparing the packaging type higher contamination weight was found in glass bottles. The third hypothesis that microplastic concentration in Estonian bottled water depends on the water source, was rejected. It was not possible to establish a link between the water source and the level of contamination. The fourth hypothesis that microplastic concentration in Estonian bottled water cannot be considered as a significant health risk, was not confirmed. Microplastics was found in alarming amounts but in order to ensure more reliable results it is necessary to use spectroscopy.

Research work analyzing microplastic concentration in Estonian drinking water is necessary and this field needs in-depth research. In future studies, it would be advisable to use a FTIR or Raman spectroscopy so it would be possible to analyze the polymer type, to find the concentration of microplastics per liter of water, and to ensure a better comparison with other studies. Current study can be used for a comparison with FTIR or Raman spectroscopy and to find the accuracy of different methods.

Keywords: bottled water, drinking water, microplastics, pollutants, master's thesis

KASUTATUD KIRJANDUS

Alimba, C., & Faggio, C. (2019). Microplastics in the marine environment: current trends in environmental pollution and mechanisms of toxicological profile. *Environmental Toxicology Pharmacology*, 68, 61-74. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.03.001>

Allen, E. (2016). *Nile red prepared in acetone*. Protocols.io. <https://doi.org/10.17504/protocols.io.fdpbi5n>

American Chemical Society. (2020). *Methods for microplastics, nanoplastics and plastic monomer detection and reporting in human tissues*. Loetud adressil <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/newsreleases/2020/august/micro-and-nanoplastics-detectable-in-human-tissues.html>

Anderson, J. C., Park, B. J., & Palace, V. P. (2016). Microplastics in aquatic environments: Implications for Canadian ecosystems. *Environmental Pollution*, 218, 269–280. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.074>

Andrady, A. L., & Neal, M. A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1977–1984. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>

Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>

Arthur, C., Baker, J., & Bamford, H. (2009). *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects And Fate Of Microplastic Marine Debris, September 9–11, 2008*. Tacoma, USA: University of Washington Tacoma.

Aslam, H., Ali, T., Mortula, M. M., & Attaelmanan, A. G. (2020). Evaluation of microplastics in beach sediments along the coast of Dubai, UAE. *Marine Pollution Bulletin*, 150, 110739. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110739>

Bach, C., Dauchy, X., Severin, I., Munoz, J.F., Etienne, S., & Chagnon, M.C. (2013). Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. *Food Chemistry*, 139(1-4), 672–680. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.01.046>

Bagaev, A., Khatmullina, L., & Chubarenko, I. (2018). Anthropogenic microlitter in the Baltic Sea water column. *Marine Pollution Bulletin*, 129(2), 918–923. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.049>

Barboza, L. G. A., & Gimenez, B. C. G. (2015). Microplastics in the marine environment: Current trends and future perspectives. *Marine Pollution Bulletin*, 97(1-2), 5–12. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.008>

Barrows, A. P. W., Neumann, C. A., Berger, M. L., & Shaw, S. D. (2017). Grab vs. neuston tow net: a microplastic sampling performance comparison and possible

advances in the field. *Analytical Methods*, 9(9), 1446–1453. <https://doi.org/10.1039/c6ay02387h>

Bergmann, M., Mützel, S., Primpke, S., Tekman, M. B., Trachsel, J., & Gerdtz, G. (2019). White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic. *Science Advances*, 5(8), eaax1157. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax1157>

Boyle, K., & Örmeci, B. (2020). Microplastics and Nanoplastics in the Freshwater and Terrestrial Environment: A Review. *Water*, 12(9), 2633. <https://doi.org/10.3390/w12092633>

Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., & Canning-Clode, J. (2016). Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 178, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.12.003>

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. *Environmental Science & Technology*, 45(21), 9175–9179. <https://doi.org/10.1021/es201811s>

Buchanan, J. B. (1971). Pollution by synthetic fibres. *Marine Pollution Bulletin*, 2(2), 23. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(71\)90136-6](https://doi.org/10.1016/0025-326X(71)90136-6)

Carpenter, E. J., & Smith, K. L. (1972). Plastics on the Sargasso Sea Surface. *Science*, 175(4027), 1240–1241. <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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>

Catarino, A. I., Macchia, V., Sanderson, W. G., Thompson, R. C., & Henry, T. B. (2018). Low levels of microplastics (MP) in wild mussels indicate that MP ingestion by humans is minimal compared to exposure via household fibres fallout during a meal. *Environmental Pollution*, 237, 675–684. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.069>

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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>

Conti, G.O., Ferrante, M., Banni, M., Favara, C., Nicolosi, I., Cristaldi, A., ... Zuccarello, P. (2020). Micro- and nano-plastics in edible fruit and vegetables. The first diet risks assessment for the general population. *Environmental Research*, 187, 109677. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109677>

Cutroneo, L., Reboa, A., Besio, G., Borgogno, F., Canesi, L., Canuto, S., ... Capello, M. (2020). Microplastics in seawater: sampling strategies, laboratory methodologies, and identification techniques applied to port environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 8938–8952. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07783-8>

Da Costa, J. P., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. A. P. (2017). Microplastics – Occurrence, Fate and Behaviour in the Environment. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 75, 1–24. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.004>

- Danopoulos, E., Twiddy, M., & Rotchell, J. M. (2020). Microplastic contamination of drinking water: A systematic review. *PLOS ONE*, *15*(7), e0236838. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236838>
- De Falco, F., Di Pace, E., Cocca, M., & Avella, M. (2019). The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution. *Scientific Reports*, *9*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43023-x>
- des Rieux, A., Ragnarsson, E. G. E., Gullberg, E., Pr eat, V., Schneider, Y.J., & Artursson, P. (2005). Transport of nanoparticles across an in vitro model of the human intestinal follicle associated epithelium. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, *25*(4-5), 455–465. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2005.04.015>
- Desforges, J.-P. W., Galbraith, M., Dangerfield, N., & Ross, P. S. (2014). Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, *79*(1-2), 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.035>
- Dioses-Salinas, D. C., Pizarro-Ortega, C. I., & De-la-Torre, G. E. (2020). A methodological approach of the current literature on microplastic contamination in terrestrial environments: Current knowledge and baseline considerations. *Science of The Total Environment*, *730*, 139164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139164>
- Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., & Tassin, B. (2017). A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environmental Pollution*, *221*, 453–458. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.013>
- Duis, K., & Coors, A. (2016). Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environmental Sciences Europe*, *28*(1), 2. <https://doi.org/10.1186/s12302-015-0069-y>
- Eerkes-Medrano, D., Leslie, H. A., & Quinn, B. (2018). Microplastics in drinking water: A review and assessment of an emerging concern. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, *7*, 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.12.001>
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R. C., & Aldridge, D. C. (2015). Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Research*, *75*, 63–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>
- Efimova, I., Bagaeva, M., Bagaev, A., Kileso, A., & Chubarenko, I. P. (2018). Secondary Microplastics Generation in the Sea Swash Zone With Coarse Bottom Sediments: Laboratory Experiments. *Frontiers in Marine Science*, *5*, 313. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00313>
- Enfrin, M., Lee, J., Gibert, Y., Basheer, F., Kong, L., & Dum e, L. F. (2019). Release of hazardous nanoplastic contaminants due to microplastics fragmentation under shear stress forces. *Journal of Hazardous Materials*, *384*, 121393. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121393>

Eubeler, J. P., Zok, S., Bernhard, M., & Knepper, T. P. (2009). Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 28(9), 1057–1072. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.06.007>

European Food Safety Authority. (2016). European food safety authority - panel on contaminants in the food chain - statement on the presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *EFSA Journal*, 14(6), 4501. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4501>

Fasano, E., Bono-Blay, F., Cirillo, T., Montuori, P., & Lacorte, S. (2012). Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging. *Food Control*, 27(1), 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.03.005>

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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.012>

Frias, J. P. G. L., & Nash, R. (2019). Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin*, 138, 145–147. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>

Fröhlich, E., Samberger, C., Kueznik, T., Absenger, M., Roblegg, E., Zimmer, A., & Pieber, T. R. (2009). Cytotoxicity of nanoparticles independent from oxidative stress. *The Journal of Toxicological Sciences*, 34(4), 363–375. <https://doi.org/10.2131/jts.34.363>

Galafassi, S., Nizzetto, L., & Volta, P. (2019). Plastic sources: A survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water. *Science of The Total Environment*, 693, 133499. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.305>

Galgani, F., Hanke, G., & Maes, T. (2015). Global distribution, composition and abundance of marine litter. In M. Bergmann, L. Gutow, & M. Klages (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter* (pp. 29-56). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3>

Galloway, T. S. (2015). Micro- and Nano-plastics and Human Health. In M. Bergmann, L. Gutow, & M. Klages (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter* (pp. 343-366). https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_13

Garcés-Ordóñez, O., Espinosa, L. F., Cardoso, R. P., Issa Cardozo, B. B., & Meigikos dos Anjos, R. (2020). Plastic litter pollution along sandy beaches in the Caribbean and Pacific coast of Colombia. *Environmental Pollution*, 267, 115495. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115495>

Gatidou, G., Arvaniti, O. S., & Stasinakis, A. S. (2019). Review on the occurrence and fate of microplastics in Sewage Treatment Plants. *Journal of Hazardous Materials*, 367, 504-512. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.081>

Gellrich, V., Brunn, H., & Stahl, T. (2013). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in mineral water and tap water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48(2), 129–135. <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.719431>

- Gonzalez-Pleiter, M., Edo, C., Velazquez, D., Casero-Chamorro, M.C., Leganes, F., Quesada, A., Fernandez- Pinas, F., Rosal, R. (2020). First detection of microplastics in the freshwater of an Antarctic Specially Protected Area. *Marine Pollution Bulletin*, 161(Part B), 111811. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111811>
- Guart, A., Bono-Blay, F., Borrell, A., & Lacorte, S. (2011). Migration of plasticizersphthalates, bisphenol A and alkylphenols from plastic containers and evaluation of risk. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 28(5), 676–685. <https://doi.org/10.1080/19440049.2011.555845>
- Guart, A., Bono-Blay, F., Borrell, A., & Lacorte, S. (2014). Effect of bottling and storage on the migration of plastic constituents in Spanish bottled waters. *Food Chemistry*, 156, 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.075>
- Hartmann, N., Hüffer, T., Thompson, R. C., Hassellöv, M., Verschoor, A., Daugaard, A. E., ... Wagner, M. (2019). Are we speaking the same language? Recommendations for a definition and categorization framework for plastic debris. *Environmental Science & Technology*, 53 (3), 1039-1047. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05297>
- Heinlaan, M. (2017). *Joogivees leiduv mikroplast on tõsine probleem, Eesti kohta napib andmeid*. Loetud aadressil <https://novaator.err.ee/617895/joogivees-leiduv-mikroplast-on-tosine-probleem-eesti-kohta-napib-andmeid>
- Holmes, L. A., Turner, A., & Thompson, R. C. (2012). Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution*, 160, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.08.052>
- Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment*, 586, 127–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- 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. <https://doi.org/10.1021/es2031505>
- Huerta Lwanga, E., Mendoza Vega, J., Ku Quej, V., Chi, J. de los A., Sanchez del Cid, L., Chi, C., ... Geissen, V. (2017). Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain. *Scientific Reports*, 7(1), 14071. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14588-2>
- Hurley, R. R., & Nizzetto, L. (2018). Fate and occurrence of micro(nano)plastics in soils: Knowledge gaps and possible risks. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 1, 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.10.006>
- Hurt, R., O'Reilly, C.M., & Perry, W.L. (2020). Microplastic prevalence in two fish species in two U.S. reservoirs. *Limnology and Oceanography Letters* 5(1), 147–153. <https://doi.org/10.1002/lol2.10140>

Imhof, H. K., Laforsch, C., Wiesheu, A. C., Schmid, J., Anger, P. M., Niessner, R., & Ivleva, N. P. (2016). Pigments and plastic in limnetic ecosystems: A qualitative and quantitative study on microparticles of different size classes. *Water Research*, *98*, 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.015>

Isobe, A. (2016). Percentage of microbeads in pelagic microplastics within Japanese coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, *110*(1), 432–437. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.030>

Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., ... Law, K. L. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, *347*(6223), 768–771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>

Jani, P. U., McCarthy, D. E., & Florence, A. T. (1992). Nanosphere and microsphere uptake via Peyer's patches: observation of the rate of uptake in the rat after a single oral dose. *International Journal of Pharmaceutics*, *86*(2-3), 239–246. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(92\)90202-d](https://doi.org/10.1016/0378-5173(92)90202-d)

Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. (2015). *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment* (No. 90). London: Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection.

Julienne, F., Delorme, N., & Lagarde, F. (2019). From macroplastics to microplastics: Role of water in the fragmentation of polyethylene. *Chemosphere*, *236*, 124409. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124409>

Kaczmarek, H., Bajer, K., Gałka, P., & Kotnowska, B. (2007). Photodegradation studies of novel biodegradable blends based on poly(ethylene oxide) and pectin. *Polymer Degradation and Stability*, *92*(11), 2058–2069. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.07.019>

Kankanige, D., & Babel, S. (2020). Smaller-sized micro-plastics (MPs) contamination in single-use PET-bottled water in Thailand. *Science of The Total Environment*, *717*, 137232. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137232>

Klein, S., Dimzon, I. K., Eubeler, J., & Knepper, T. P. (2017). Analysis, Occurrence, and Degradation of Microplastics in the Aqueous Environment. In M. Wagner & S. Lambert (Eds.), *Freshwater Microplastics* (pp. 51–67). https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_3

Koelmans, A. A., Gouin, T., Thompson, R., Wallace, N., & Arthur, C. (2013). Plastics in the marine environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *33*(1), 5–10. <https://doi.org/10.1002/etc.2426>

Koelmans, A.A., Mohamed Nor, N.H., Hermsen, E., Kooi, M., Mintenig, S.M., & De Francem, J. (2019). Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Research*, *155*, 410–422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>

Kole, P. J., Lohr, A. J., Van Belleghem, F., & Ragas, A. M. J. (2017). Wear and tear of tyres: A stealthy source of microplastics in the environment. *International Journal of*

Environmental Research and Public Health, 14(10), 1265.
<https://doi.org/10.3390/ijerph14101265>

Kosuth, M., Mason, S. A., & Wattenberg, E. V. (2018). Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLOS ONE*, 13(4), e0194970.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0194970>

Kovač, V.M., Palatinus, A., Koren, Š., Peterlin, M., Horvat, P., & Kržan, A. (2016). Protocol for Microplastics Sampling on the Sea Surface and Sample Analysis. *Journal of Visualized Experiments*, 118, 55161. <https://doi.org/10.3791/55161>

Kramm, J., & Völker, C. (2018). Understanding the Risks of Microplastics: A Social-Ecological Risk Perspective. *Freshwater Microplastics*, 223–237.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_11

Lachenmeier, D.W., Kocareva, J.K., Noack, D., & Kuballa, T. (2015). 'Microplastic identification in German beer - an artefact of laboratory contamination?', *Deutsche Lebensmittel-Rundschau: Zeitschrift für Lebensmittelkunde und Lebensmittelrecht*, 111 (10), 437-440. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1250715>

Lambert, S., Sinclair, C., & Boxall, A. (2014). Occurrence, Degradation, and Effect of Polymer-Based Materials in the Environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 227, 1–53. https://doi.org/10.1007/978-3-319-01327-5_1

Lambert, S., & Wagner, M. (2016). Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers. *Chemosphere*, 161, 510–517.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.042>

Lambert, S., & Wagner, M. (2017). Microplastics Are Contaminants of Emerging Concern in Freshwater Environments: An Overview. In M. Wagner & S. Lambert (Eds.), *Freshwater Microplastics* (pp. 1–23). https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_1

Lardy-Fontan, S., Le Diouon, V., Drouin, C., Lalere, B., Vaslin-Reimann, S., Dauchy, X., & Rosin, C. (2017). Validation of a method to monitor the occurrence of 20 relevant pharmaceuticals and personal care products in 167 bottled waters. *Science of The Total Environment*, 587-588, 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.074>

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.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.049>

Lares, M., Ncibi, M. C., Sillanpää, M., & Sillanpää, M. (2019). Intercomparison study on commonly used methods to determine microplastics in wastewater and sludge samples. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 12109–12122.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-04584-6>

Lassen, C., Hansen, S. F., Magnusson, K., Hartmann, N. B., Rehne Jensen, P., Nielsen, T. G., & Brinch, A. (2015). *Microplastics: Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark*. Danish Environmental Protection Agency. Loetud adressil <http://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2015/nov/rapport-om-mikroplast>

- Law, K. L., Moret-Ferguson, S., Maximenko, N. A., Proskurowski, G., Peacock, E. E., Hafner, J., & Reddy, C. M. (2010). Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Science*, *329*(5996), 1185–1188. <https://doi.org/10.1126/science.1192321>
- Li, X., Mei, Q., Chen, L., Zhang, H., Dong, B., Dai, X., ... Zhou, J. (2019). Enhancement in adsorption potential of microplastics in sewage sludge for metal pollutants after the wastewater treatment process. *Water Research*, *157*, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.069>
- Liebezeit, G., & Liebezeit, E. (2013). Non-pollen particulates in honey and sugar. *Food Additives & Contaminants: Part A*, *30*(12), 2136–2140. <https://doi.org/10.1080/19440049.2013.843025>
- Liebezeit, G., & Liebezeit, E. (2014). Synthetic particles as contaminants in German beers. *Food Additives & Contaminants: Part A*, *31*(9), 1574–1578. <https://doi.org/10.1080/19440049.2014.945099>
- Louro, H., Heinälä, M., Bessems, J., Buekers, J., Vermeire, T., Woutersen, M., ... Santonen, T. (2019). Human biomonitoring in health risk assessment in Europe: Current practices and recommendations for the future. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, *222*(5), 727–737. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.05.009>
- Lusher, A.L., Hollman, P.C.H., & Mendoza-Hill, J.J. (2017). *Microplastics in Fisheries and Aquaculture: Status of Knowledge on Their Occurrence and Implications for Aquatic Organisms and Food Safety* (No. 615). Rome, Italy: FAO Fisheries and Aquaculture. Loetud addressil <http://www.fao.org/3/a-i7677e.pdf>
- Maailma Terviseorganisatsioon. (2017). *Guidelines for drinking-water quality, fourth edition incorporating the first addendum*. Loetud addressil <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>
- Maailma Terviseorganisatsioon. (2019). *Microplastics in drinking-water*. Loetud addressil https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/microplastics-in-drinking-water/en/
- Maes, T., Jessop, R., Wellner, N., Haupt, K., & Mayes, A. G. (2017). A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Scientific Reports*, *7*(1), 44501. <https://doi.org/10.1038/srep44501>
- Magni, S., Binelli, A., Pittura, L., Avio, C. G., Della Torre, C., Parenti, C. C., ... Regoli, F. (2018). The fate of microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant. *Science of The Total Environment*, *652*, 602–610. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.269>
- Makhdoumi, P., Amin, A. A., Karimi, H., Pirsaeheb, M., Kim, H., & Hossini, H. (2020). Occurrence of microplastic particles in the most popular Iranian bottled mineral water brands and an assessment of human exposure. *Journal of Water Process Engineering*, *39*, 101708. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101708>
- Marine & Environmental Research Institute. (2017). *Guide to microplastic identification*. Maine, USA: Marine & Environmental Research Institute.

- Mason, S. A., Welch, V. G., & Neratko, J. (2018). Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. *Frontiers in Chemistry*, 6, 407. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00407>
- Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C., & Kaminuma, T. (2001). Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. *Environmental Science & Technology*, 35(2), 318–324. <https://doi.org/10.1021/es0010498>
- Mehlhart, G., & Blepp, M. (2012). *Study on land-sourced litter (LSL) in the marine environment: review of sources and literature in the context of the initiative of the Declaration of the Global Plastics Associations for Solutions on Marine Litter*. Germany, Darmstadt/Freiburg: Öko-Institut e.V.
- Melzer, D., Rice, N. E., Lewis, C., Henley, W. E., & Galloway, T. S. (2010). Association of Urinary Bisphenol A Concentration with Heart Disease: evidence from NHANES 2003/06. *PLoS ONE*, 5, e8673. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0008673>
- McCormick, A., Hoellein, T. J., Mason, S. A., Schlupe, J., & Kelly, J. J. (2014). Microplastic is an Abundant and Distinct Microbial Habitat in an Urban River. *Environmental Science & Technology*, 48(20), 11863–11871. <https://doi.org/10.1021/es503610r>
- Mintenig, S., Int-Veen, I., Löder, M., & Gerdts, G. (2014). *Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch-Ostfriesischen Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch- Ostfriesischen Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen*. Germany, Helgoland: Alfred-Wegener-Institut, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung (AWI), Biologische Anstalt Helgoland.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>
- Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., & Quinn, B. (2016). Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology*, 50(11), 5800–5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>
- Napper, I. E., Bakir, A., Rowland, S. J., & Thompson, R. C. (2015). Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Marine Pollution Bulletin*, 99(1-2), 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.029>
- Napper, I. E., & Thompson, R. C. (2016). Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Marine Pollution Bulletin*, 112(1-2), 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.025>
- Napper, I. E., & Thompson, R. C. (2018). Micro- and Macroplastics in Aquatic Ecosystems. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, 1, 116–125. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.10600-1>
- Noop, T., & Riivits-Arkonsuo, I. (2007). 72 % eestimaalastest tarbib pudelivett, eelistatuim veebränd on Aura. Loetud aadressil <https://turu-uuringute.eu/72-eestimaalastest-tarbib-pudelivett-eelistatuim-veebränd-on-aura-3/>

Oßmann, B. E., Sarau, G., Holtmannspötter, H., Pischetsrieder, M., Christiansen, S. H., & Dicke, W. (2018). Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. *Water Research*, *141*, 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.027>

Ocean Conservancy. (2015). *Every piece, every person. International Coastal Cleanup 2015*. Loetud aadressil <https://oceanconservancy.org/wp-content/uploads/2017/04/2015-Ocean-Conservancy-ICC-Report.pdf>

O'Hagan, D. T. (1996). The intestinal uptake of particles and the implications for drug and antigen delivery. *Journal of Anatomy*, *189*, 477–482. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1167686/>

Pastak, E., & Vahur, K. (2017). Eesti elanike joogivee tarbimisharjumused ja arvamused pudelivee võimalike tervisemõjude kohta. In R. Urban (Ed.), *Uurimistöõde artiklid ja konverentside teesid* (59–70). Tartu: Paar OÜ.

Peixoto, D., Pinheiro, C., Amorim, J., Oliva-Teles, L., Guilhermino, L., & Vieira, M. N. (2019). Microplastic pollution in commercial salt for human consumption: A review. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *219*, 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.02.018>

Phuong, N. N., Zalouk-Vergnoux, A., Poirier, L., Kamari, A., Châtel, A., Mouneyrac, C., & Lagarde, F. (2016). Is there any consistency between the microplastics found in the field and those used in laboratory experiments? *Environmental Pollution*, *211*, 111–123. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.035>

Pivokonsky, M., Cermakova, L., Novotna, K., Peer, P., Cajthaml, T., & Janda, V. (2018). Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Science of The Total Environment*, *643*, 1644–1651. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102>

PlasticsEurope. (2019). *An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics shape the future*. Loetud aadressil https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf

Powell, J. J., Faria, N., Thomas-McKay, E., & Pele, L. C. (2010). Origin and fate of dietary nanoparticles and microparticles in the gastrointestinal tract. *Journal of Autoimmunity*, *34*(3), J226–J233. <https://doi.org/10.1016/j.jaut.2009.11.006>

Primpke, S., Christiansen, S.H., Cowgen, W., De Frond, H., Deshpande, A., Fischer, M., ... Wiggin, K.J. (2020). Critical Assessment of Analytical Methods for the Harmonized and Cost-Efficient Analysis of Microplastics. *Applied Spectroscopy*, *74*(9), 1012–1047. <https://doi.org/10.1177/0003702820921465>.

Qiu, Q., Tan, Z., Wang, J., Peng, J., Li, M., & Zhan, Z. (2016). Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, *176*, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.04.012>

Rillig, M. C. (2012). Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? *Environmental Science & Technology*, *46*(12), 6453–6454. <https://doi.org/10.1021/es302011r>

- Rist, S., & Hartmann, N. B. (2017). Aquatic Ecotoxicity of Microplastics and Nanoplastics: Lessons Learned from Engineered Nanomaterials. *Freshwater Microplastics*, 58, 25–49. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_2
- Rochman, C. M., Browne, M. A., Halpern, B. S., Hentschel, B. T., Hoh, E., Karapanagioti, H. K., ... Thompson, R. C. (2013). Policy: Classify plastic waste as hazardous. *Nature*, 494(7436), 169–171. <https://doi.org/10.1038/494169a>
- Rochman, C. M., Hentschel, B. T., & Teh, S. J. (2014). Long-Term Sorption of Metals Is Similar among Plastic Types: Implications for Plastic Debris in Aquatic Environments. *PLoS ONE*, 9(1), e85433. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0085433>
- Rodríguez-Seijo, A., & Pereira, R. (2017). Morphological and Physical Characterization of Microplastics. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 75, 49–66. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.007>
- Rodwan, G.J. (2017). *Bottled water 2017. Staying strong: U.S. And international developments and statistics*. Loetud aadressil https://bottledwater.org/wp-content/uploads/2020/03/BMC2017_BWR_StatsArticle.pdf
- Rumin, J., Bonnefond, H., Saint-Jean, B., Rouxel, C., Sciandra, A., Bernard, O., ... Bougaran, G. (2015). The use of fluorescent Nile red and BODIPY for lipid measurement in microalgae. *Biotechnology for Biofuels*, 8(1), 42. <https://doi.org/10.1186/s13068-015-0220-4>
- Ryan, P. G., Dilley, B. J., Ronconi, R. A., & Connan, M. (2019). Rapid increase in Asian bottles in the South Atlantic Ocean indicates major debris inputs from ships. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116 (42), 20892–20897. <https://doi.org/10.1073/pnas.1909816116>
- Saku Õlletehase AS. (2017). *Pudelivee tarbimine on kümnendiga kasvanud kahekordseks*. Loetud aadressil <https://www.saku.ee/et/newsroom/pudelivee-tarbimine-on-kumnendiga-kasvanud-kahekordseks/>
- Salazar-Beltrán, D., Hinojosa-Reyes, L., Palomino-Cabello, C., Turnes-Palomino, G., Hernández-Ramírez, A., & Guzmán-Mar, J. L. (2018). Determination of phthalate acid esters plasticizers in polyethylene terephthalate bottles and its correlation with some physicochemical properties. *Polymer Testing*, 68, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.04.002>
- Santana, J., Giraudi, C., Marengo, E., Robotti, E., Pires, S., Nunes, I., & Gaspar, E. M. (2013). Preliminary toxicological assessment of phthalate esters from drinking water consumed in Portugal. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(2), 1380–1390. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2020-3>
- Scherer, C., Weber, A., Lambert, S., & Wagner, M. (2017). *Interactions of Microplastics with Freshwater Biota*. In M. Wagner & S. Lambert (Eds.), *Freshwater Microplastics* (pp. 153–180). https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_8
- Schirinzi, G. F., Pérez-Pomeda, I., Sanchís, J., Rossini, C., Farré, M., & Barceló, D. (2017). Cytotoxic effects of commonly used nanomaterials and microplastics on cerebral

and epithelial human cells. *Environmental Research*, 159, 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.08.043>

Science Advice for Policy by European Academies. (2019). *A scientific perspective on microplastics in nature and society* (No. 4). Berlin: Scientific Advice for Policy by European Academies. Loetud adressil <https://www.sapea.info/topics/microplastics/> <https://doi.org/10.26356/microplastics>.

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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.011>

Sharma, S., & Chatterjee, S. (2017). Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: a short review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(27), 21530–21547. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9910-8>

Sherrington, C., Darrah, C., Hann, S., Cole, G., Corbin, M. (2016). *Study to Support the Development of Measures to Combat a Range of Marine Litter Sources*. Bristol, UK: European Commission DG Environment. Loetud adressil <https://ec.europa.eu/environment/marine/good-environmental-status/descriptor-10/pdf/MSFD%20Measures%20to%20Combat%20Marine%20Litter.pdf>

Shim, W. J., Song, Y. K., Hong, S. H., & Jang, M. (2016). Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1-2), 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.049>

Statista. (2020). *Global Plastic Production*. Statista. Loetud adressil www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since1950/

Storck, F., Kools, S., & Rinck-Pfeiffer, S. (2015). *Microplastics in Fresh Water Resources*. Australia, Stirling: Global Water Research Coalition. Loetud adressil https://www.researchgate.net/publication/286441847_Microplastics_in_Fresh_Water_Resources_GWRC_Science_Brief_September2015_Global_Water_Research_Coalition_Stirling_Australia_8_pp

Strand, J., Feld, L., Murphy, F., Mackevica, A., & Hartmann, N.B. (2018). *Analysis of microplastic particles in Danish drinking water* (No. 291). Denmark: Aarhus University, Danish Centre for Environment and Energy. Loetud adressil <http://dce2.au.dk/pub/SR291.pdf>

Sun, J., Dai, X., Wang, Q., van Loosdrecht, M. C. M., & Ni, B.J. (2019). Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water Research*, 152, 21–37. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.050>

Sun, Q., Ren, S.Y., & Ni, H.G. (2020). Incidence of microplastics in personal care products: An appreciable part of plastic pollution. *Science of The Total Environment*, 742, 140218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140218>

Sundt, P., Schulze, P.E., & Syversen, F. (2014). *Sources of microplastic-pollution to the marine environment* (No. M-321/2015). Asker: Mepex Consult. Loetud adressil

https://d3n8a8pro7vhmx.cloudfront.net/boomerangalliance/pages/507/attachments/original/1481155578/Norway_Sources_of_Microplastic_Pollution.pdf?1481155578

Zhang, D., Liu, X., Huang, W., Li, J., Wang, C., Zhang, D., & Zhang, C. (2020). Microplastic pollution in deep-sea sediments and organisms of the Western Pacific Ocean. *Environmental Pollution*, 59, 113948. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113948>

Zhao, S., Zhu, L., & Li, D. (2015). Microplastic in three urban estuaries, China. *Environmental Pollution*, 206, 597–604. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.027>

Zhou, X., Wang, J., Li, H., Zhang, H., Jiang, H., & Zhang, L.Z. (2021). Microplastic pollution of bottled water in China. *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101884. doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101884

Zhu, J., Zhang, Q., Li, Y., Tan, S., Kang, Z., Yu, X., ... Shi, H. (2019). Microplastic pollution in the Maowei Sea, a typical mariculture bay of China. *Science of The Total Environment*, 658, 62-68. <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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>

Zubris, K. A. V., & Richards, B. K. (2005). Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environmental Pollution*, 138(2), 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.04.013>

Zuccarello, P., Ferrante, M., Cristaldi, A., Copat, C., Grasso, A., Sangregorio, D., ... Conti, G. O. (2019). Exposure to Microplastics (<10 µm) associated to plastic bottles mineral water consumption: the first quantitative study. *Water Research*, 157, 365-371. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.091>

Talvitie, J., Heinonen, M., Pääkkönen, J.-P., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O., & Vahala, R. (2015). Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Science and Technology*, 72(9), 1495–1504. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.360>

Tang, Y., Liu, Y., Chen, Y., Zhang, W., Zhao, J., He, S., ... Yang, Z. (2020). A review: Research progress on microplastic pollutants in aquatic environments. *Science of The Total Environment*, 766, 142572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142572>

Teuten, E. L., Saquing, J. M., Knappe, D. R. U., Barlaz, M. A., Jonsson, S., Bjorn, A., ... Takada, H. (2009). Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2027–2045. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>

The United Nations Environment Programme. (2015). *Plastic in Cosmetics*. Amsterdam: United Nations Environment Programme (UNEP). [Loetud adressil https://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/9664](https://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/9664)

- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D., Russell, A.E. (2004). Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science*, *304*(5672), 838–838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>
- Thompson, R., Moore, C., Andrady, A., Gregory, M., Takada, H., Weisberg, S. (2005). New Directions in Plastic Debris. *Science*, *310*(5751), 1117. <https://doi.org/10.1126/science.310.5751.1117b>
- Thompson, R. C., Moore, C. J., vom Saal, F. S., & Swan, S. H. (2009). Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, *364*(1526), 2153–2166. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0053>
- Tickner, J. A., Schettler, T., Guidotti, T., McCally, M., & Rossi, M. (2001). Health risks posed by use of Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in PVC medical devices: A critical review. *American Journal of Industrial Medicine*, *39*(1), 100–111. [https://doi.org/10.1002/1097-0274\(200101\)39:1<100::aid-ajim10>3.0.co;2-q](https://doi.org/10.1002/1097-0274(200101)39:1<100::aid-ajim10>3.0.co;2-q)
- Tong, H., Jiang, Q., Hu, X., & Zhong, X. (2020). Occurrence and identification of microplastics in tap water from China. *Chemosphere*, *252*, 126493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126493>
- Tua, C., Grosso, M., & Rigamonti, L. (2020). Reusing glass bottles in Italy: A life cycle assessment evaluation. *Procedia CIRP*, *90*, 192–197. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.01.094>
- Uhl, W., Eftekhardakhah, M., & Svendsen., C. (2018). *Mapping microplastic in Norwegian drinking water* (No. 241). Norway: Norwegian Water BA. Loetud aadressil <https://www.eureau.org/resources/publications/3100-norsk-vann-report-on-microplastics-in-drinking-water-1/file>
- Vanden Bilcke, C. (2002). The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. *Review of European Community and International Environmental Law*, *11*(3), 328–342. <https://doi.org/10.1111/1467-9388.00331>
- Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbins, J., & Janssen, C. R. (2015). Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Marine Environmental Research*, *111*, 5–17. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.06.007>
- Vedru, J. (2020). Kodus viibivad inimesed on hakanud varasemast rohkem pudelivett ostma. Loetud aadressil <https://www.err.ee/1074802/kodus-viibivad-inimesed-on-hakanud-varasemast-rohkem-pudelivett-ostma>
- Wang, Z., Taylor, S. E., Sharma, P., & Flury, M. (2018). Poor extraction efficiencies of polystyrene nano- and microplastics from biosolids and soil. *PLOS ONE*, *13*(11), e0208009. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0208009>
- Wiesheu, A. C., Anger, P. M., Baumann, T., Niessner, R., & Ivleva, N. P. (2016). Raman microspectroscopic analysis of fibers in beverages. *Analytical Methods*, *8*(28), 5722–5725. <https://doi.org/10.1039/c6ay01184e>
- Wilk, R. (2006). Bottled Water. *Journal of Consumer Culture*, *6*(3), 303–325. <https://doi.org/10.1177/1469540506068681>

Winkler, A., Santo, N., Ortenzi, M. A., Bolzoni, E., Bacchetta, R., & Tremolada, P. (2019). Does mechanical stress cause microplastic release from plastic water bottles? *Water Research*, 166, 115082. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115082>

World Economic Forum, Ellen MacArthur Foundation, & McKinsey & Company. (2016). *The New Plastics Economy – Rethinking the future of plastics*. Loetud adressil https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/ElleMacArthurFoundati on_TheNewPlasticsEconomy_Pages.pdf

Wright, S. L., & Kelly, F. J. (2017). Plastic and Human Health: A Micro Issue? *Environmental Science & Technology*, 51(12), 6634–6647. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00423>

Yang, L., Zhang, Y., Kang, S., Wang, Z., & Wu, C. (2021). Microplastics in freshwater sediment: A review on methods, occurrence, and sources. *Science of The Total Environment*, 754, 141948. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141948>

Lisa 1 Filtrite kaalumine ja saaste kaalu leidmine

Tühja filtri keskmine kaal			Filtri kaal	Filter-tühi filter
0,41913	1	1	0,42	0,00087
		2	0,4197	0,00057
		3	0,4176	-0,00153
			0,4191	-3,00E-05
	2	1	0,4273	0,00817
		2	0,4294	0,01027
		3	0,4301	0,01097
			0,428933	0,009803
	3	1	0,4206	0,00147
		2	0,4208	0,00167
		3	0,4199	0,00077
			0,420433	0,001303
	4	1	0,4244	0,00527
		2	0,4203	0,00117
		3	0,419	-0,00013
			0,421233	0,002103
	5	1	0,4251	0,00597
		2	0,425	0,00587
		3	0,4244	0,00527
			0,424833	0,005703
	6	1	0,4203	0,00117
		2	0,4198	0,00067
		3	0,4203	0,00117
			0,420133	0,001003
	7	1	0,4333	0,01417
		2	0,4305	0,01137
		3	0,4305	0,01137
			0,431433	0,012303
	8	1	0,4188	-0,00033

Tühja filtri keskmine kaal			Filtri kaal	Filter-tühi filter
	2		0,4209	0,00177
	3		0,423	0,00387
			0,4209	0,00177
9	1		0,4201	0,00097
	2		0,4198	0,00067
	3		0,4191	-3,00E-05
			0,419667	0,000537
10	1		0,4286	0,00947
	2		0,4254	0,00627
	3		0,4271	0,00797
			0,427033333	0,0079033
11	1		0,4217	0,00257
	2		0,4211	0,00197
	3		0,4202	0,00107
			0,421	0,00187
12	1		0,4433	0,02417
	2		0,4451	0,02597
			0,4442	0,02507
13	1		0,4225	0,00337
	2		0,4269	0,00777
	3		0,4289	0,00977
			0,4261	0,00697
14	1		0,4171	-0,00203
	2		0,4183	-0,00083
	3		0,4192	7E-05
			0,4182	-0,00093