

## I-006 - REMOÇÃO DE MICROPLÁSTICOS EM MEIO GRANULAR RECOBERTO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

### **Larissa Silva Araújo<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Anhemi Morumbi. Mestranda em Engenharia Civil, na área de concentração Saneamento e Ambiente, pela Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas (FEC/Unicamp).

### **Gabriela dos Reis<sup>(2)</sup>**

Tecnóloga em Saneamento – Controle Ambiental. Mestre em Engenharia Civil. Doutoranda em Engenharia Civil, na área de concentração Saneamento e Ambiente, da FEC/Unicamp.

### **Alana Natalí Mânica<sup>(3)</sup>**

Engenheira Ambiental. Mestre em Engenharia Civil. Doutoranda em Engenharia Civil, na área de concentração Saneamento e Ambiente, da FEC/Unicamp.

### **Ricardo de Lima Isaac<sup>(4)</sup>**

Engenheiro Civil. Mestre em Engenharia Civil, Hidráulica e Sanitária. Doutor em Engenharia Civil, Hidráulica e Saneamento. Pós-Doutor em Engenharia Civil e Ambiental.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Saturnino de Brito, 224 – Cidade Universitária Zeferino Vaz – Campinas – SP – CEP 13083-889 – Brasil – e-mail: [larissa.s.a@hotmail.com](mailto:larissa.s.a@hotmail.com)

## **RESUMO**

A identificação e ocorrência de microplásticos em diferentes matrizes ambientais estão relacionados à riscos de adsorção e transporte de substâncias perigosas que podem bioacumular-se nos organismos através da ingestão direta ou indireta. Embora indicada presença desses contaminantes em mananciais de abastecimento, poucos estudos abordaram a ocorrência e remoção de microplásticos em estações de tratamento de água para abastecimento público, evidenciando a premência de pesquisas que visem otimizar a remoção desses poluentes nos processos unitários do tratamento de água. Dessa forma, o presente estudo analisou, em escala de bancada, a eficiência de remoção de microesferas de poliestireno durante a filtração em meio granular recoberto com nanopartículas de prata. Os ensaios de filtração foram realizados em colunas de vidro borossilicato preenchidas com areia convencional ou areia recoberta com nanopartículas de prata, e filtradas suspensões de água deionizada fortificadas com ácido húmico (concentrações de 2,5 mg L<sup>-1</sup>, 5 mg L<sup>-1</sup> e 10 mg L<sup>-1</sup>) e microesferas de poliestireno carboxilado fluorescente (Sigma-Aldrich®), de diâmetro médio 2,0 µm, em quantidade de 2,4 × 10<sup>6</sup> microesferas mL<sup>-1</sup>. A eficiência do processo de filtração foi mensurada por meio de contagem de partículas e medida de turbidez. Os resultados obtidos demonstraram que a areia recoberta por nanopartículas de prata conferiu menores valores de turbidez no filtrado (~ 0,5 UNT), quando comparado à areia não recoberta (~ 0,8 UNT), mesmo em maiores concentrações de matéria orgânica. Ademais, observou-se maior transpasse de partículas nos ensaios de areia não recoberta, com eficiências de remoção de 97,5%, 89,4% e 53,2% para as concentrações de 2,5 mg L<sup>-1</sup>, 5 mg L<sup>-1</sup> e 10 mg L<sup>-1</sup> de matéria orgânica, respectivamente. Por sua vez, as colunas preenchidas com areia recoberta por nanopartículas de prata removeram maior quantidade de microesferas de poliestireno com eficiências médias de remoção de 99%, 99,6% e 99,7% nas referidas concentrações de matéria orgânica. Portanto, a partir dos resultados observados, conclui-se que o revestimento do grão coletor com nanopartículas de prata melhora a eficiência de remoção de microplásticos, inclusive em altas concentrações de matéria orgânica, equiparando-se à processos unitários avançados de tratamento e representando uma alternativa eficiente para a remoção desses contaminantes na água destinada ao abastecimento público.

**PALAVRAS-CHAVE:** Tratamento de água, filtração, meio granular revestido, microplásticos, poliestireno.

## **INTRODUÇÃO**

Face à carência de infraestrutura de saneamento básico, crescimento urbano desordenado e ocupação irregular de áreas de mananciais, fatores intrinsecamente ligados ao lançamento direto e inadequado de efluentes e resíduos no meio ambiente, verifica-se uma intensificação na degradação da qualidade de águas

superficiais destinadas ao abastecimento público. Nota-se, portanto, a premência de aperfeiçoamento do tratamento da água distribuída à população para a remoção de contaminantes emergentes, de forma a reduzir os riscos à saúde dos consumidores.

Proveniente da crescente preocupação relacionada aos contaminantes emergentes e ao desenfreado consumo de plásticos, tem sido dada atenção aos microplásticos, partículas plásticas de tamanhos inferiores a 5 mm, que apresentam-se no ambiente sob sua forma primária (quando utilizados no tamanho em que foram produzidos) ou secundária (oriundas da decomposição de plásticos maiores por mecanismos de abrasão, hidrólise, fotodegradação ou térmicos) (EERKES-MEDRANO; THOMPSON; ALDRIDGE, 2015; KLEIN *et al.*, 2015; ALIMÍ *et al.*, 2018; CAI *et al.*, 2018; ENFRIN; DUMEE; LEE, 2019). Dentre os microplásticos mais identificados e consumidos, estão o polietileno, o polipropileno e o poliestireno (KLEIN *et al.*, 2015; DI; WANG, 2018; HENDRICKSON; MINOR; SCHREINER, 2018; PIVOKONSKY *et al.*, 2018).

O comportamento dos microplásticos não está apenas relacionado às características do polímero de origem, mas também às condições do meio no qual está inserido, como pH e presença de matéria orgânica (ALIMÍ *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2018; EERKES-MEDRANO; THOMPSON; ALDRIDGE, 2015). Além de danos à biota aquática, a presença de microplásticos na água apresenta riscos relacionados à adsorção e transporte de substâncias perigosas que podem bioacumular-se, tais como aditivos utilizados no processo produtivo de plásticos, PCBs ou DDTs (EERKES-MEDRANO; THOMPSON; ALDRIDGE, 2015; LI *et al.*, 2018).

Embora já tenham sido identificados microplásticos em ambientes de água doce (SU *et al.*, 2016; DI; WANG, 2018; HENDRICKSON; MINOR; SCHREINER, 2018; KLEIN *et al.*, 2015; DRIS *et al.*, 2018; LIN *et al.*, 2018), potenciais mananciais para abastecimento público, a ocorrência e remoção de microplásticos em estações de tratamento de água para abastecimento público ainda é pouco abordada, com estudos pontuais realizados em escala real (PIVOKONSKY *et al.*, 2018; MINTENIG *et al.*, 2019; WANG; LIN; CHEN, 2020) e em escala de bancada (MA *et al.*, 2019a, 2019b), cujos resultados ressaltam a necessidade de otimização das operações unitárias envolvidas no tratamento de água, prevenindo a ingestão de microplásticos.

A filtração em meio granular apresenta grande potencial de otimização da remoção físico-química de contaminantes. Sua eficiência está relacionada às características do meio filtrante e da suspensão (como pH e presença de matéria orgânica), à taxa de filtração e ao modo de operação dos filtros (LI *et al.*, 2018; SCHONTAG *et al.*, 2017). A presença de matéria orgânica no meio aquoso tende a aumentar a estabilização dos poluentes e a dificultar sua remoção, uma vez que os grãos do meio filtrante, assim como as impurezas, também apresentam cargas elétricas negativas (CAI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018).

Estudos sobre a influência do revestimento do meio granular com metais – óxido de ferro, óxido de alumínio e prata – mostram melhor eficiência de remoção de partículas quando comparados a meio filtrante não revestido, devido principalmente à redução da dupla camada elétrica do meio filtrante e o consequente aumento na tendência de aderência de partículas ao mesmo (NGWENYA; CURRY; KAPETAS, 2015; SHAW; WALKER; KOOPMAN, 2000).

Dessa forma, visando a otimização do meio filtrante para a remoção de microplásticos, o presente estudo analisou a eficiência de remoção de microesferas de poliestireno durante a filtração em meio granular recoberto com nanopartículas de prata, sob diferentes concentrações de matéria orgânica, em escala de bancada.

## **METODOLOGIA**

Os ensaios de filtração foram realizados em um sistema de bancada composto por 4 colunas de vidro borossilicato (diâmetro interno de 1 cm e altura 50 cm), sendo a primeira coluna correspondente ao filtro controle e as demais a triplicatas contendo areia recoberta. Previamente ao preenchimento dos filtros, a areia de quartzo comercial, usada como meio filtrante, passou por peneiramento (Tyler mesh 65 (0,21 mm) e Tyler mesh 100 (0,150 mm)), limpeza com hidróxido de sódio 0,1 M e secagem em estufa (Fanom, mod. 315 SE) por 48 horas a 70°C, sendo parte da areia separada para uso nas colunas filtrantes controle e outra destinada ao recobrimento com prata. O processo de recobrimento foi executado de acordo com Shaw, Walker e

Koopman (2000), lavando-se a areia com  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de alumínio hexahidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , marca Synth) por 24 horas. Posteriormente, a solução de cloreto de alumínio foi descartada e a areia foi seca em estufa a  $70^\circ\text{C}$  por mais 24 horas. O material foi submerso por 24 horas em uma solução aquosa de nanopartículas de prata (Argenol) com concentração de  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ . Após esse período, a solução foi drenada e o material novamente seco em estufa a  $70^\circ\text{C}$  por 24 horas. Por fim, a fixação das nanopartículas de prata nos grãos de areia se deu por banho de um minuto em uma solução de hidróxido de amônio à concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , seguido por drenagem e secagem em estufa a  $70^\circ\text{C}$  por mais 24 h.

No sistema de filtração, cada coluna foi preenchida com 20 cm do meio filtrante (recoberto ou não com nanopartículas de prata) sobre meios suportes formados por 3 cm de pedrisco e 1cm de areia grossa, ambos sem recobrimento com prata. O preenchimento dos filtros foi realizado com o meio saturado e sob vibração, de forma a conferir compactação ao meio e minimizar o aprisionamento de ar. Com uma taxa de filtração constante de  $4,8 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , cada ensaio teve duração equivalente à passagem de dez volumes de poros (1 VP =  $4,7 \text{ mL}$ ) e a água de estudo foi coletada para amostragem a cada VP.

A preparação da solução de estudo se deu pela fortificação de amostra de água deionizada com ácido húmico (concentrações de  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e adição de microesferas de poliestireno carboxilado fluorescente (Sigma-Aldrich®), de diâmetro médio  $2,0 \mu\text{m}$ , em quantidade de  $2,4 \times 10^6$  microesferas  $\text{mL}^{-1}$ . As amostras foram mantidas à temperatura de  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  e pH 7,8, pela adição de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) a  $0,084 \text{ g L}^{-1}$ . A turbidez da água coletada foi determinada com turbidímetro Hach®, Modelo 2100N e o pH com pHmetro Thermo Scientific Orion® Modelo 410A, de acordo com os procedimentos do Standard Methods 21ª edição. A contagem de partículas foi realizada com contador de partículas da marca Hach® modelo Hiac 9703, sensor modelo HRLD 150, e o potencial zeta com Zeta Sizer Nano ZS da Malvern®.

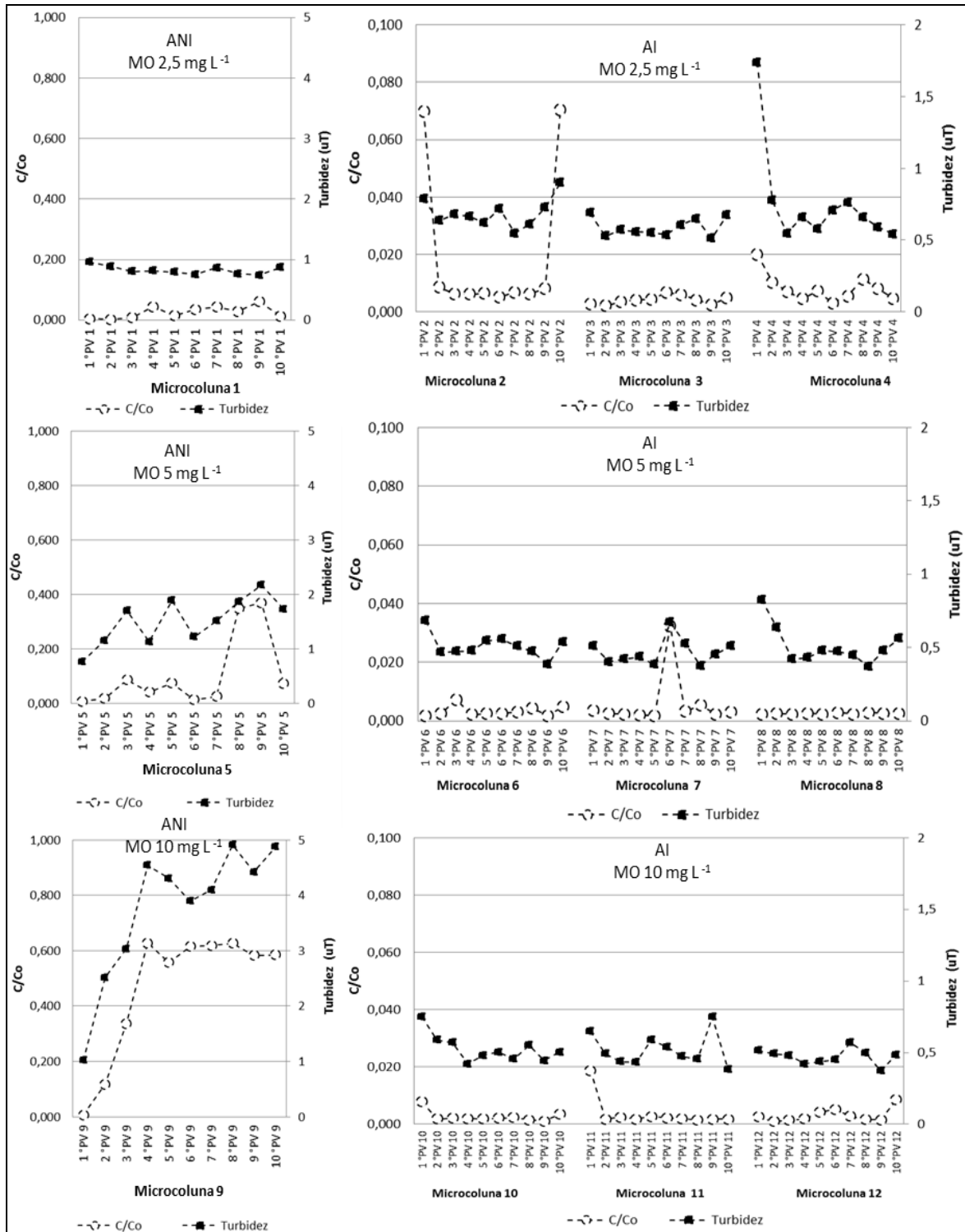
## RESULTADOS

O potencial zeta inicial das partículas na água de estudo foi de  $-33,7 \text{ mV}$  na solução com  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  e de  $-33,9 \text{ mV}$  na solução com  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , com maior estabilização das microesferas para a concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , na qual se obteve potencial zeta de  $-45,7 \text{ mV}$ . O aumento na estabilização das microesferas provocado pelo aumento da concentração de matéria orgânica foi observado também em outros estudos (LI *et al.*, 2018; LU *et al.*, 2018; ORIEKHOVA; STOLL, 2018). A adição de ácido húmico afeta o potencial zeta das microesferas de poliestireno, conferindo maior estabilidade coloidal na água e evitando a agregação de partículas ao meio filtrante (CAI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018; LU *et al.*, 2018).

A turbidez inicial das amostras de água nas concentrações de matéria orgânica testadas foram de 4,6 UNT (unidades de Turbidez), 3,4 UNT e 4,2 UNT para as concentrações de  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de matéria orgânica, respectivamente. Observou-se que, na areia não recoberta, o aumento da concentração de matéria orgânica implicou em maior transpasse de partículas, conferindo ao filtrado maior turbidez (Figura 1).

Para todas as concentrações de matéria orgânica testadas, a turbidez média nos filtros preenchidos com areia não recoberta apresentou valores maiores que 0,8 UNT, isto é, acima do valor de referência estabelecido no artigo 30 do anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 (2017) do Ministério da Saúde (valor máximo permitido de 0,5 UNT, em 95% das amostras). O aumento das unidades de turbidez no filtrado ocorreu proporcionalmente ao aumento da concentração de matéria orgânica no afluente.

Por sua vez, a areia recoberta por nanopartículas de prata conferiu menores valores de turbidez no filtrado quando comparado à areia não recoberta. Apesar de não ter conferido turbidez final abaixo do estabelecido em legislação, em todas concentrações de matéria orgânica, a turbidez remanescente ficou próxima à 0,5 UNT, ratificando o melhor desempenho da superfície da areia recoberta com nanopartículas de prata na remoção de turbidez da água até mesmo para maiores concentrações de matéria orgânica, teoricamente consideradas desfavoráveis por promoverem a estabilidade das partículas presentes na água.



**Figura 1:** Transpasse de microesferas (C/Co) e turbidez da água, em colunas preenchidas com areia não recoberta (ANI) e areia recoberta (AI) nas concentrações de 2,5 mg L<sup>-1</sup>, 5 mg L<sup>-1</sup> e 10 mg L<sup>-1</sup> de matéria orgânica, taxa de filtração 2,4 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>, pH 7,8, quantidade inicial de microesferas de 2,4x10<sup>6</sup> e turbidez inicial de 4,6 UNT, 3,4 UNT e 4,2 UNT, respectivamente.

Comportamento similar foi observado na remoção das microesferas de poliestireno para ambos tipos de areia (Figura 1), com maior transpasse na areia não recoberta e menor transpasse para areia recoberta. A remoção de microesferas de poliestireno nas colunas com areia não recoberta foi de 97,5%, 89,4% e 53,2% para as concentrações de 2,5 mg L<sup>-1</sup>, 5 mg L<sup>-1</sup> e 10 mg L<sup>-1</sup> de matéria orgânica, respectivamente. Por sua vez, as colunas preenchidas com areia recoberta por nanopartículas de prata removeram maior quantidade de microesferas de poliestireno que, não obstante os aumentos das concentrações de matéria orgânica para 2,5 mg L<sup>-1</sup>, 5 mg L<sup>-1</sup> e 10 mg L<sup>-1</sup>, apresentaram eficiências médias de remoção de 99%, 99,6% e 99,7%, nesta ordem.

Em estação de tratamento de água do tipo convencional, a eficiência aproximada de remoção de microplásticos de tamanho 1-5 µm foi de 70%, e maiores eficiências (80 a 90%) foram atingidas em estações de tratamento de água que, além das etapas convencionais, possuíam unidades de flotação e/ou filtração em carvão ativado granular (PIVOKONSKY *et al.*, 2018). Wang, Lin e Chen (2020) observaram eficiências de remoção de microplásticos de aproximadamente 58,9% a 70,5% no tratamento convencional de água (coagulação, floculação, sedimentação e filtração com areia), ao passo que a ozonização e a filtração com carvão ativado granular aumentaram a eficiência de remoção de microplásticos em 17,2% a 22,2%, principalmente para partículas de tamanho 1-5 µm. Sob altas concentrações de matéria orgânica, MA et al (2019a) obtiveram eficiência total de remoção em membranas de ultrafiltração, próximo ao apresentado pelo meio filtrante recoberto com nanopartículas de prata (99,7%) e superior ao meio filtrante não recoberto (53,2%). Dessa forma, observa-se maior eficiência de remoção de microplásticos dos meios filtrantes recobertos com nanopartículas de prata, reforçando a aplicabilidade do recobrimento dos grãos com prata principalmente para o tratamento de águas com alto teor de matéria orgânica, dispensando a instalação de processos unitários adicionais e/ou avançados para otimizar o processo.

## CONCLUSÕES

A análise da eficiência de filtração de microplásticos em areia recoberta com nanopartículas de prata mostrou que a areia revestida apresentou desempenho significativamente melhor que a areia não recoberta na remoção de turbidez e partículas da água para as três concentrações de matéria orgânica e condições experimentais analisadas.

Apesar do aumento da estabilidade das microesferas de poliestireno em maiores concentrações de matéria orgânica, a areia revestida com nanopartículas de prata apresentou aumento na eficiência de remoção, que chegou à 99,7% na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> de matéria orgânica, indicando a redução do potencial zeta da areia causado pelo revestimento com o metal e consequente compressão da dupla camada elétrica do meio filtrante, reduzindo a barreira de energia e assim favorecendo a filtração.

O recobrimento do meio filtrante com metais, tal como a prata, representa uma alternativa eficiente para remoção de micropartículas presentes na água destinada ao abastecimento público, equiparando-se à processos unitários avançados de tratamento. Sugere-se o desenvolvimento de estudos quanto à viabilidade técnica e econômica do processo, bem como do potencial de contaminação pelo metal da camada de recobrimento na água filtrada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALIMI, O. *et al.* Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. *Environmental Science & Technology*, v. 52, n. 4, p. 1704-1724, 2018. DOI: 10.1021/acs.est.7b05559
2. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. *Portaria de Consolidação No 5*. Diário Oficial. Brasília. 2017. Disponível em: <ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpsessp/bibliote/informe\_eletronico/2017/iels.out.17/Iels194/U\_PRC-MS-GM-5\_280917.pdf>. Acesso em: 01/10/2019.
3. CAI, L. *et al.* Effects of inorganic ions and natural organic matter on the aggregation of nanoplastics. *Chemosphere*, v. 197, p. 142-151, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.052
4. CHEN, W. *et al.* Induced structural changes of humic acid by exposure of polystyrene microplastics: A spectroscopic insight. *Environmental Pollution*, v. 233, p. 1-7, 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.10.027

5. DI, M.; WANG, J. Microplastics in surface waters and sediments of the Three Gorges Reservoir, China. *Science of the Total Environment*, v. 616, p. 1620-1627, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.150
6. DRIS, R. *et al.* Synthetic and non-synthetic anthropogenic fibers in a river under the impact of Paris Megacity: Sampling methodological aspects and flux estimations. *Science of the Total Environment*, v. 618, p. 157-164, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.009
7. EERKES-MEDRANO, D.; THOMPSON, R.; ALDRIDGE, D. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Research*, v. 75, p. 63-82, 2015. DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.012
8. ENFRIN, M.; DUMEE, L.; LEE, J. Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes - Origin, impact and potential solutions. *Water Research*, v. 161, p. 621-638, 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2019.06.049
9. HENDRICKSON, E.; MINOR, E.; SCHREINER, K. Microplastic Abundance and Composition in Western Lake Superior As Determined via Microscopy, Pyr-GC/MS, and FTIR. *Environmental Science & Technology*, 52, n. 4, p. 1787-1796, 2018. DOI: 10.1021/acs.est.7b05829
10. KLEIN, S.; WORCH, E.; KNEPPER, T. Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany. *Environmental Science & Technology*, v. 49, n. 10, p. 6070-6076, 2015. DOI: 10.1021/acs.est.5b00492
11. LI, S. *et al.* Aggregation kinetics of microplastics in aquatic environment: Complex roles of electrolytes, pH, and natural organic matter. *Environmental Pollution*, v. 237, p. 126-132, 2018. DOI: 10.1016/J.ENVPOL.2018.02.042
12. LIN, L. *et al.* Occurrence and distribution of microplastics in an urban river: A case study in the Pearl River along Guangzhou City, China. *Science of the Total Environment*, v. 644, p. 375-381, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.327
13. LU, S. *et al.* Impact of water chemistry on surface charge and aggregation of polystyrene microspheres suspensions. *Science of The Total Environment*, v. 630, p. 951-959, 15 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.296
14. MA, B. *et al.* Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 359, p. 159-167, 2019a. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.155
15. MA, B. *et al.* Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment. *Journal of Environmental Sciences-China*, 78, p. 267-275, 2019b. DOI: 10.1016/j.jes.2018.10.006
16. MINTENIG, S. *et al.* Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Science of the Total Environment*, v. 648, p. 631-635, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.178
17. NGWENYA, B.; CURRY, P.; KAPETAS, L. Transport and viability of Escherichia coli cells in clean and iron oxide coated sand following coating with silver nanoparticles. *Journal of Contaminant Hydrology*, 179, p. 35-46, 2015. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2015.05.005
18. ORIEKHOVA, O.; STOLL, S. Heteroaggregation of nanoplastic particles in the presence of inorganic colloids and natural organic matter. *Environmental Science: Nano*, v. 5, n. 3, p. 792-799, 2018. DOI: 10.1039/C7EN01119A
19. PIVOKONSKY, M. *et al.* Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Science of the Total Environment*, v. 643, p. 1644-1651, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.102
20. SCHONTAG, J.; MOREIRA, F.; SENS, M. Filtration capacity on rapid filters and adsorption characteristics of polystyrene granules. *Environmental Technology*, 38, n. 16, p. 2013-2023, 2017. DOI: 10.1080/09593330.2016.1244569
21. SHAW, K; WALKER, S; KOOPMAN, B. Improving Filtration of Cryptosporidium. *Journal - American Water Works Association*, v. 92, n. 11, p. 103-111, 2000. DOI: 10.1002/j.1551-8833.2000.tb09054.x
22. SU, L. *et al.* Microplastics in Taihu Lake, China. *Environmental Pollution*, v. 216, p. 711-719, 2016. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.06.036
23. WANG, Z.; LIN, T.; CHEN, W. Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP). *Science of the Total Environment*, v. 700, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134520