

Opterećenje sedimenta Riječkog zaljeva plastikom

Bedeković, Gracijela

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:825049>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Gracijela Bedeković

**OPTEREĆENJE SEDIMENTA RIJEČKOG
ZALJEVA PLASTIKOM**

Diplomski rad

Zagreb, 2021. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Gracijela Bedeković

**OPTEREĆENJE SEDIMENTA RIJEČKOG
ZALJEVA PLASTIKOM**

Diplomski rad predložen
Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra geologije

Mentor:
Doc.dr.sc. Kristina Pikelj
Doc.dr.sc. Hana Fajković

Zagreb, 2021. godina.

Zahvale

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc.dr.sc. Kristini Pikelj na mentorstvu, razumijevanju, strpljenju te svakoj pomoći i savjetu.

Zahvaljujem se svojoj komentorici doc.dr.sc. Hani Fajković na prenesenom znanju, vremenu i pomoći pri eksperimentalnom dijelu rada.

Zahvaljujem se svim prijateljima koji su bili uz mene prilikom studiranja i pisanja diplomskog rada, na svakoj podršci i ljubavi, naročito u teškim životnim situacijama i gubicima tijekom studija.

Zahvaljujem se projektu KLIMOD-Računalni model strujanja, poplavljanja i širenja onečišćenja u rijekama i obalnim morskim područjima, koji je omogućio terensko istraživanje neophodno za daljnja istraživanja i rezultate potrebne za ovaj rad.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

OPTEREĆENJE SEDIMENTA RIJEČKOG ZALJEVA PLASTIKOM

Gracijela Bedeković

Rad je izrađen u: Geološko-paleontološkom o(Horvatovac 102a) i Mineraloško-petrografskom (Horvatovac 95) odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, izrađen u sklopu diplomskog studija Geologija zaštite okoliša

Sažetak: Čestice mikroplastike su čestice veličine manje od pet milimetara te predstavljaju jednog od najvećih zagađivača okoliša, naročito morskog. U ovom radu okarakteriziran je sediment Riječkog zaljeva uzorkovan na četiri lokacije duž obale grada Rijeke, od ušća rijeke Rječine do plaže Ploče. Iz sedimenta su izdvojene mikroplastične čestice, koje su razvrstane prema brojnosti, obliku, boji te veličini. Sastav mikroplastičnih analiziran je na FTIR-u (*Fourier-transform infrared spectroscopy*). Proveden je i eksperiment u svrhu ispitivanja mogućnosti degradacije polimera u reakciji s acetonom, kloroformom, vodenom otopinom KOH te fosfornom kiselinom pri standardnim uvjetima. Navedeni reagensi također su snimani FTIR-om te je usporedbom vibracijskih vrpca određeno je li došlo do promjena koje ukazuju na degradaciju polimera.

Ključne riječi: plastika, mikroplastika, sediment, Riječki zaljev, FTIR, degradacija, polimeri

Rad sadrži: 56+XV stranica, 46 slika, 5 tablica, 83 literaturna navoda i 1 tablu

Jezik izvornika: Hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor(i): Doc.dr.sc. Kristina Pikelj, PMF Zagreb

Doc.dr.sc. Hana Fajković, PMF Zagreb

Ocjenjivači: Doc.dr.sc. Kristina Pikelj, PMF Zagreb

Doc.dr.sc. Hana Fajković, PMF Zagreb

Doc.dr.sc. Maja Martinuš, PMF Zagreb

Datum završnog ispita: 28. rujna 2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

LOAD OF PLASTIC DEBRIS IN SEDIMENT SAMPLES OF THE RIJEKA BAY

Gracijela Bedeković

Thesis completed in: Division of mineralogy and petrology (Horvatovac 95) and Division of geology and paleontology (Horvatovac 102a), Faculty of Science, Zagreb

Abstract: Microplastic materials include plastic particles smaller than 5 millimeters that represents one of the main pollutants, especially in the marine environment. This thesis provides data of the sediment of Rijeka bay, sampled at 4 locations along the coast of the city of Rijeka, from the mouth of Rječina river to the beach Ploče. Microplastic particles (MP) were separated from the sediment and classified according to abundance, shape, color and size. Chemical composition of MP was not determined due to the difficulty of recording tiny particles on FTIR (*Fourier-transform infrared spectroscopy*). In the second part of the thesis, known types of plastics were treated with 4 reagents: acetone, chloroform, aqueous solution of KOH and phosphoric acid in order to investigate the possibility of polymer degradation in these reagents. Reagents were recorded by FTIR three times at different time intervals. By comparing the vibration bands of the reagents before and after the treatment of the polymer, it was determined that there were no changes, ie no degradation of the treated polymers.

Keywords: plastic, microplastics, sediment, Rijeka bay, FTIR, degradation, polymers

Thesis contains: 56+XV pages, 46 figures, 5 tables, 83 references, and 1 plate

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Library of Geology, Department of Geology, Faculty of Science

Supervisors: PhD Kristina Pikelj, assist.prof. PMF Zagreb

PhD Hana Fajković, assist.prof. PMF Zagreb

Reviewers: PhD Kristina Pikelj, assist.prof. PMF Zagreb

PhD. Hana Fajković, assist.prof. PMF Zagreb

PhD Maja Martinuš, assist.prof. PMF Zagreb

Date of the final exam: 28th September, 2021.

Sadržaj

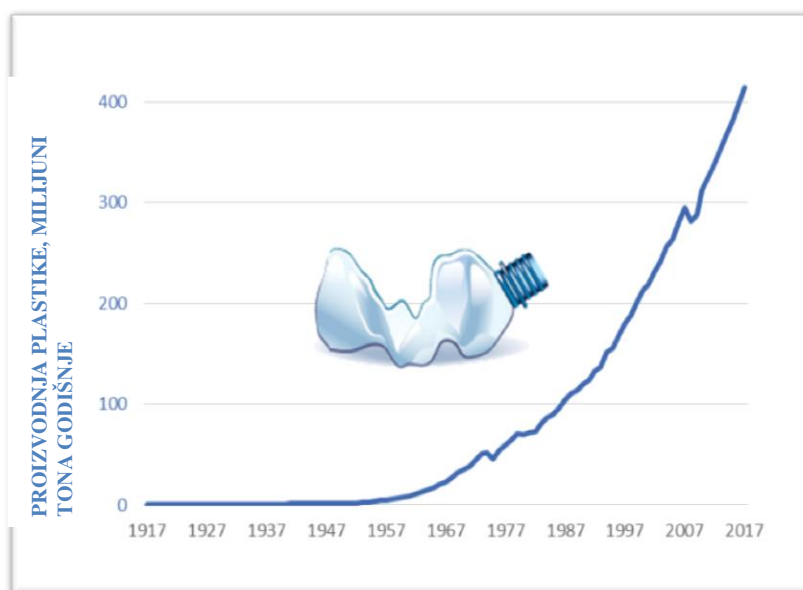
1. Uvod	1
1.1. Plastika – problem suvremenog svijeta	1
1.2. Plastika u moru	2
1.3. Plastika u sedimentu.....	4
2. Pregled dosadašnjih istraživanja.....	6
2.1. Istraživanja plastike u Jadranu	6
2.2. Istraživanja plastike u sedimentu Jadrana.....	8
3. Geologija i geografija.....	6
3.1. Geološke i geomorfološke karakteristike Riječkog zaljeva	6
3.1.1. Geografija istraživnog lokaliteta.....	6
3.1.2. Geomorfologija i tektonika.....	7
3.1.3. Geološka građa područja grada Rijeke	8
3.1.4. Sedimenti Riječkog zaljeva	9
4. Materijali i metode istraživanja.....	13
4.1. Uzorkovanje na lokaciji Riječki zaljev.....	13
4.2. Laboratorijska obrada sedimenta.....	14
4.2.1. Mokro sijanje	14
4.2.2. Analiza na sedigrafu.....	15
4.2.3. Analiza udjela karbonata (kalcimetrija).....	16
4.2.4. Fazna analiza sedimenta	17
4.3. Separacija mikroplastike na temelju gustoće.....	18
4.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	20
4.5. Tretiranje plastike reagensima.....	21
4.5.1. Aceton	22
4.5.2. Otopina KOH.....	23
4.5.3. Kloroform	24
4.5.4. Fosforna kiselina	25
5. Rezultati.....	26
5.1. Sediment	26
5.1.1. Granulometrija	26
5.1.2. Analiza udjela karbonata	31
5.1.3. Mineralni sastav	31
5.2. Mikroplastika iz sedimenta	34
5.2.1. Morfologija i fizikalne karakteristike mikroplastike.....	34
5.2.2. Snimke FTIR-a.....	35
5.3. Rezultati reakcije plastike s reagensima	36
6. Rasprava	44

7. Zaključci	49
8. Literatura.....	50
8.1. INTERNETSKI IZVORI:	57
9. Popis slika u tekstu:	58
10. Popis tablica u tekstu:	60

1. Uvod

1.1. Plastika – problem suvremenog svijeta

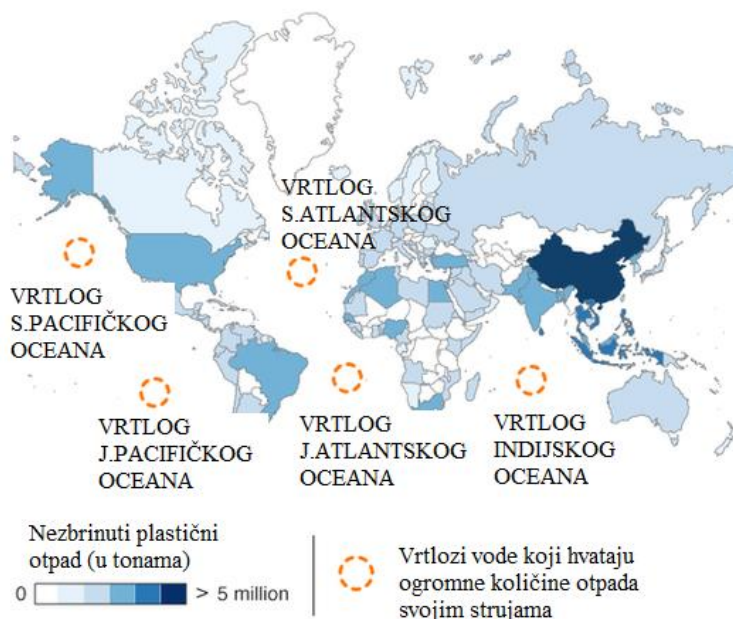
Globalna godišnja proizvodnja sintetskih organskih polimera (plastike) povećala se u posljednjih 100 godina i dostigla 335 milijuna tona u 2016. godini (slika 1). Eksplozivni rast posljedica je naše petroindustrijske potrošačke civilizacije. Samo u posljednja dva desetljeća proizvodnja plastike dvostruko se povećala (QUALMAN, 2017).



Slika 1. Globalna proizvodnja plastike, 1917. do 2017.godine (prilagođeno prema QUALMAN, 2017)

Slaba razgradivost i posljedično tome i dugo vrijeme zadržavanja plastike u prirodnom okolišu pridonose značajnom porastu zagađenja plastikom u kopnenom i vodenom, naročito marinskom, okolišu (DERRAIK, 2002; JAMBECK i sur.; 2015, ČULIN i BIELIĆ, 2016). Plastični otpad ispušta se u marinski okoliš iz izvora vezanih za more (brodarenje, ribarstvo, ribolov, naftne i plinske platforme), te iz kopnenih izvora (industrijska i gradska ispuštanja, otjecanje iz deponija, smeće posjetitelja plaže) (DERRAIK, 2002; JAMBECK i sur., 2015; ČULIN i BIELIĆ, 2016). Čak 80 % plastike u oceanima potječe iz kopnenih izvora, a naročito su odgovorni pojedini sektori kao što su turizam, agrikultura, građevinarstvo i trgovina (Internetski izvor 1).

Nanosi makroplastike u oceanskim vrtlozima i povećana akumulacija plastike na obalnim linija diljem svijeta probudili su svijest o zagađenju plastikom te o plastičnim nanosima definiranim kao mikroplastika. U oceanima se radi prirodnog i stalnog strujanja stvaraju vrtlozi u kojima plastika koja pluta na površini biva uhvaćena, a jednom kada se plutajuća plastika nađe unutar tih vrtloga uglavnom tamo i ostaje. Postoji pet takvih vrtloga: dva su u Atlantskom oceanu, dva u Tihom oceanu i jedan je u Indijskom oceanu (slika 2).



Slika 2. Oceanski vrtlozi (prilagođeno prema JAMBECK i sur., 2015)

1.2. Plastika u moru

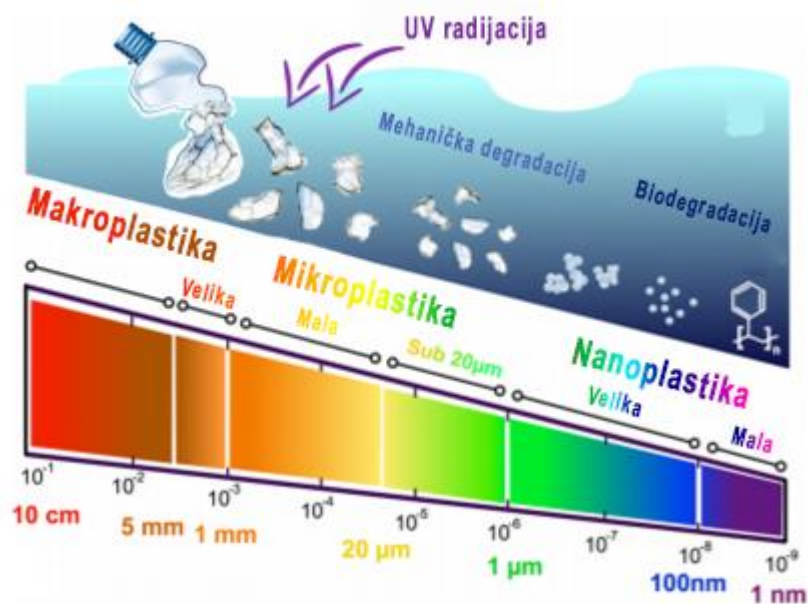
Mikroplastika (MP) je ekotoksikološki i mehanički problem za marinske vrste. Neke od posljedica za biotu su pogođenost detritivora i filtratora te prelazak mikroplastike u hranidbenu mrežu. Morski organizmi i morske ptice mogu slučajno progutati čestice mikroplastike, a gutanje čestica mikroplastike može izazvati blokiranje gastrointestinalnog trakta, unutanje ozljede (PEDÀ i sur., 2016), gladovanje, i konačno smrt (MOORE, 2008). Pretpostavlja se da dugotrajno izlaganje kontaminiranim česticama može potencijalno dovesti do kroničnih toksičnih efekata (BRENNECKE i sur., 2016). Desorpcija zagađivala, kao što su teški metali, vezani za mikroplastiku, u gastrointestinalnom traktu ne predstavlja prijetnju samo za vodeni morski svijet (WESCH i sur., 2016; AVIO i sur., 2017), nego i za ljudsko zdravlje, zbog konzumacije morske hrane.

U industrijskoj proizvodnji plastike koriste se razni aditivi (ftalati i bisfenol A-BPA), koje plastika otpušta u okoliš te adsorbira zagađivala okoliša na njihovu hidrofilnu površinu (ROCHMAN i sur., 2013, PEDÀ i sur., 2016). Bisfenol A (BPA) tvar je koja se upotrebljava u industrijskoj proizvodnji za izradu proizvoda od polikarbonatne plastike. To uključuje svakodnevne proizvode široke potrošnje, kao što su plastični pribor za jelo i boce za piće, sportska oprema, CD-ovi i DVD-ovi. Epoksidne smole koje sadrže BPA upotrebljavaju se za premazivanje unutrašnjosti vodovodnih cijevi i limenki za hranu i piće kako bi se produljio njihov rok trajanja i izbjegao okus metala u hrani ili piću. One se također upotrebljavaju kao premaz na računima koji se izdaju u trgovinama. BPA je određen kao endokrini disruptor tj. kemikalija koja utječe na hormonski sustav, što znači da ima toksični učinak na našu sposobnost reprodukcije.

Ftalati su kemijske tvari koje se često upotrebljavaju kao omekšivači PVC plastike. Kako bi plastika bila savitljivija potrebni su plastifikatori, a to su u većini slučajeva ftalati. Međutim, neki ftalati štetni su za zdravlje. Oni su također klasificirani kao endokrini disruptori toksični za reprodukciju, što znači da mogu štetno djelovati na plodnost ili naškoditi nerođenom djetetu (Internetski izvor 2).

Također, mikroplastika u marinskom okolišu sorbira kemijska zagađivala iz okolne morske vode (MATO i sur., 2001; HOLMES i sur., 2012; ROCHMAN i sur., 2014; SLEIGHT i sur., 2017; MUNIER I BENDELL, 2018). Istraživanja pokazuju da se čestice mikroplastike također ponašaju kao nosioci elemenata u tragovima u marinskom okolišu, zbog adsorpcije njihovi iona iz okolne morske vode na površinu čestica (HOLMES i sur.; 2012, ROCHMAN i sur., 2014; TURNER i HOLMES, 2015; BRENNECKE i sur., 2016; MUNIER i BENDELL, 2018).

Prema veličini plastika se dijeli na makroplastiku, mezoplastiku ili veliku mikroplastiku, mikroplastiku i nanoplastiku (Slika 3). Do degradacije plastike dolazi zbog UV radijacije, mehaničkim putem uz agense kao što su vjetar i valovi-usitnjavanjem te biološkim putem-djelovanjem mikroorganizama.



Slika 3. Podjela plastike prema veličini (prilagođeno prema GILLIBERT i sur., 2019)

Plastični peleti su sirovi materijali u obliku granula, najčešće oblika cilindra ili diska, a koriste se za izradu plastičnih proizvoda. Raspon veličine plastičnih peleta uobičajeno je 1-6 mm u promjeru (HIDALGO-RUZ i sur., 2012), stoga su svrstani u mikroplastiku (<5 mm) ili mezoplastiku (5-25 mm) (ANDRADY, 2011). Napravljeni su od različitih polimera, najčešće polietilena (PE), polipropilena (PP) i polivinil klorida (PVC) (PLASTICS EUROPE, 2013) i mogu biti prozirni ili obojeni (bijeli, smeđi, žuti, plavi, itd.) (ENDO i sur., 2005). Plastični peleti mogu nenamjerno biti ispušteni u marinski okoliš tijekom procesa proizvodnje ili tijekom transporta sirovine od mjesta proizvodnje ili odlagališta otpada (REDFORD i sur., 1997; MATO i sur., 2001). Posljedično, oni su široko rasprostranjeni u svjetskim oceanima i mogu se naći kako plutaju u morskoj vodi ili su nasukani na plažama i uklopljeni u morskom dnu. (DERRAIK, 2002; THOMPSON i sur.; 2004, BARNES, 2005). Plastični peleti nađeni u marinskom okolišu većinom su izgrađeni od PE i PP, što odgovara najčešće proizvedenim tipovima plastike (PLASTICS EUROPE, 2013; SUARIA i sur., 2016).

1.3. Plastika u sedimentu

Do akumulacije mikroplastike u morskom sedimentu dolazi zbog meteoroloških fenomena, geomorfoloških procesa, slučajnog ispuštanja, industrijskih otpadnih voda obogaćenih gradskim otpadom i kozmetičkim proizvodima, a također i zbog rijeka, poljoprivrede i

ostalih ljudskih aktivnosti (FENDALL i SEWELL, 2009; WRIGHT i sur. 2013; EERKES-MEDRANO i sur., 2015; ALOMAR i sur., 2016). Organizmi obrađuju mikroplastiku, što povećava gustoću čestice te ona dospijeva na morsko dno i tako se ugrađuje u sediment. Također, jednom kad MP dospije u probavni sustav organizama, kroz njihove fekalije ponovno se vraća u morski okoliš tonući na morsko dno, gdje se zadržava u sedimentu.

Istraživani lokalitet grad Rijeka (uz Riječki zaljev) važna je morska luka Hrvatske te leži na ušću rijeke Rječine, a to su, uz visoku godišnju količinu padalina, sigurni izvori onečišćenja morskog okoliša plastikom. Cilj provedenog istraživanja bio je okarakterizirati sediment i sedimentni okoliš Riječkog zaljeva na 4 lokacije duž obale grada Rijeke, od ušća rijeke Rječine do plaže Ploče te odrediti opterećenje uzorkovanog sedimenta plastikom. Kako bi se ciljevi postigli, važan dio istraživanja bio je izdvajanje plastike iz sedimenta te karakterizacija plastike i pokušaj prepoznavanja specifičnosti sastava plastičnih čestica vezanih za dominantne funkcije prisutne na svakoj lokaciji uzorkovanja.

Uz navedeni cilj, proveden je i eksperimentalni dio pri kojem su različite vrste polimera tretirane s četiri određena reagensa- acetonom, kloroformom, fosfatnom kiselinom i vodenom otopinom kalijevog hidroksida u svrhu ispitivanja mogu li reagensi degradirati plastiku. Prema kasnije citiranim autorima kod opisa reagensa, korišteni reagensi degradiraju plastiku. Prema tome, sediment bi se mogao tretirati reagensima u svrhu određivanja mikroplastike u sedimentu.

2. Pregled dosadašnjih istraživanja

2.1. Istraživanja plastike u Jadranu

Institut za oceanografiju i ribarstvo iz Splita bio je projektni partner na IPA Adriatic CBC programu 2007 – 2013 pod nazivom "Sustav gospodarenja morskim otpadom u Jadranskoj regiji" – (engl. „*Derelict Fishing Gear Management System in the Adriatic Region*”; skraćena: DeFishGear). Projekt se bavio širim kontekstom problematike morskog otpada i u konačnici rezultirao strateškom procjenom na regionalnoj razini. Projektne aktivnosti provodili su multidisciplinarni timovi uključujući istraživačke institute, nacionalne i lokalne vlasti i nevladine udruge iz svih zemalja Jadransko-Jonske regije (Slovenije, Italije, Hrvatske, Bosne i Hercegovine, Crne Gore, Albanije i Grčke), jačanjem suradnje i poticanjem zajedničkih i usklađenih akcija za Jadran bez otpada. Glavni ciljevi projekta bili su: sveobuhvatna procjena stanja (količina, sastav, utjecaji) morskog otpada (makro i mikro otpad) u Jadranu kroz usklađene i koordinirane aktivnosti monitoringa, izrada preporuka baziranih na znanstvenim dokazima i znanju kako bi se zadovoljili regionalni i nacionalni ciljevi u vezi morskog otpada, uspostava regionalne mreže stručnjaka za morski otpad, razvoj kapaciteta za usklađeno praćenje morskog otpada kroz pojačanu razmjenu iskustava i tehnika, uspostava sistema za prikupljanje i reciklažu napuštene ribarske opreme i provedba ‘*fishing for litter*’ aktivnosti na ekološki prihvatljiv način, ciljano podizanje svijesti za ribare, donosioce odluka, obrazovnu zajednicu i druge o utjecaju morskog otpada i vrstama akcija za učinkovito rješavanje ovog problema (TUTMAN, 2017.)

Tijekom listopada 2014. te siječnja, travnja i srpnja 2015. godine prikupljeni su uzorci otpada s dviju plaža- Igalo u zaljevu Boke Kotorske te Kamenovo na otvorenom djelu crnogorske obale te je prvi put provedeno ovakvo istraživanje u Crnoj Gori. Za istraživanje korištena je metodologija koja razvijena za vrijeme IPA Adriatic DeFishGear projekta. Ukupno je prikupljeno 2 992 komada otpada ukupne težine 51,47 kilograma. Rezultati su pokazali da je plastika dominantni tip otpada na plaži, 75,3 % ukupnog otpada na plaži Kamenovo te 77% ukupnog otpada na plaži Igalo. Također su pronađeni i otpatci tkanine, metala i drveta (PERAŠ i sur., 2017).

U razdoblju od dvije godine u intervalima tijekom svih godišnjih doba proveden je monitoring plaža u sedam država Jadransko-jonske makroregije (Albanija, Bosna i

Hercegovina, Hrvatska, Grčka, Italija, Crna Gora i Slovenija). Sakupljeni su svi otpatci veći od 2,5 cm te su zabilježeni i klasificirani. Praćene plaže podijeljene su na polu-urbane (42%), polu-ruralne (29%), urbane (13%) te prirodne (16 %). Ukupno je sakupljen 70 581 komad otpadaka. Ekstremno visoka zastupljenost otpadaka zabilježena je na plaži Zaglav na otoku Visu (11 otpadaka/m²), zatim na plaži Ipsos u Grčkoj (0,91/m²), plaži Strunjan u Sloveniji (0,83/m²), Foce Bevano u Italiji (0,55/ m²)te Kameovo u Crnoj gori (0,52/m²). Najmanja zastupljenost otpadaka zabilježena je na plažama Issos, Mega Ammos, Chalikounas i Kalamas u Grčkoj s prosječnim brojem otpadaka 0,08 do 0,09 otpadaka po m².

Prema indeksu čistoće obale- CCI (*Clean Coast Index*) plaže Zaglav (CCI=211), Ipsos (CCI=18), Strunjan (CCI=17), Foca Bevano (CCI=11) i Kamenovo (CCI=11) određene su kao prljave, dok su ostale određene kao umjereno prljave ili čiste. Samo četiri plaže određene su kao vrlo čiste i sve se nalaze u Grčkoj. Većina sakupljenih otpadaka (91,1%) napravljena je od umjetnih/antropogenih polimernih materijala (VLACHOGIANNI i sur.,2018).

U proljeće i jesen 2016. godine na pješčanim plažama Milna i Zaglav na otoku Visu prikupljena su 92 plastična peleta u svrhu određivanja razine metala u tragovima (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn) na mikroplastičnim česticama. Koncentracije metala u tragovima su izdvojene iz plastičnih peleta razrijeđenom otopinom zlatotopke. Koncentracije metala u tragovima u plastičnim peletima bile su veće od koncentracija zabilježenih za morsku vodu u istraženom području, što ukazuje na to da plastični peleti vežu metale iz morskog okoliša. Adsorbirani metali u tragovima mogu ući u prehrambeni lanac uslijed slučajnog unošenja mikroplastičnih čestica morskih životinja, što predstavlja potencijalni rizik za ljudsko zdravlje zbog konzumacije morskih plodova. Ovo je bilo prvo istraživanje na području istočnog Jadrana koje se bavi istraživanjem koncentracija metala u tragovima na plastičnim peletima (MARŠIĆ-LUČIĆ i sur., 2018).

U sjevernom i središnjem Jadranskom moru tijekom šest godina (2011. do 2016. godine) provedeno je istraživanje o zastupljenosti, sastavu, prostornoj distribuciji i glavnom izvoru otpadaka na morskom dnu. Svake godine prikupljeni su uzorci sa 67 postaja, što je najdulji set podataka za ovaj morski bazen. Uzorci su prikupljeni pomoću 'rapido' mreže. Prosječna gustoća otpadaka prikupljenih tijekom šest godina bila je $102,66 \pm 41,91$ kg/km². Najveća koncentracija pronađena je na postajama blizu obale na dubini 30 metara, a najmanja koncentracija pronađena je na dubini 30-50 metara. Najdominantniji materijal je plastika, a zatim metal te ostali materijali. Izgubljene ribarske mreže i ostaci uzgoja dagnji čine 50%

ukupnih plastičnih otpadaka. Prikupljeni podaci i sistemasko praćenje morskog otpada pružaju korisne informacije za provođenje potrebnih mjera za upravljanje morskim otpadom i minimiziraju ove vrste antropogenog zagađenja u Jadranskoj regiji (STRAFELLA i sur., 2019).

2.2. Istraživanja plastike u sedimentu Jadrana

U studenom 2015. godine pokrenuto je prikupljanje uzoraka sedimenta istraživačkim brodom 'Kiya' na području centralnog Jadrana. Uzorci sedimenta prikupljeni su na 16 lokacija duž 140 kilometara duge rute u smjeru istok-zapad od grada Pesckare do otoka Pianosa uz pomoć Van Veenovog grabila. Iz 64 uzoraka sedimenata izdvojen je plastični otpad koji je zatim analiziran FTIR spektroskopijom. Raspon duljina plastičnih čestica bio je 1 do 30 milimetara, a prema obliku 69,3 % čestica su bile niti, 16,4 % fragmenti i 14,3 % film. Prema veličini čestica, 65,1 % plastike svrstano je u mikroplastiku (1-5 mm), 30,3 % u mezoplastiku (5-20 mm) i 4,6 % plastičnog otpada bilo je makroplastika (>20 mm). FTIR spektroskopijom prepoznato je šest tipova polimera, a većina plastičnog otpada prema tipu bila je najlon, polietilen i kopolimer etilen/vinil alkohol (MISTRI i sur., 2017).

U prosincu 2015. Godine u nacionalnom parku Telaščica na deset lokacija prikupljeni su uzorci sedimenta. Uzorci su poslani na analizu u Istraživački centar za bioznanosti u Italiju, gdje su prosijani, osušeni i analizirani stereomikroskopom. Svaka prosijana frakcija zasebno je analizirana u svrhu identifikacije plastike. Pronađeni fragmenti plastike podijeljeni su u razne kategorije- prema obliku, boji i dimenzijama. U svakom od uzoraka sedimenta zabilježeno je prosječno 29 fragmenata odbačene plastike. Mikroplastika se pokazala kao dominantna frakcija u sedimentu: makroplastika nije pronađena, postotak mezoplastike je 11,29 %, a mikroplastike 88,71 %. Plastične niti predstavljaju 90,07 % ukupne identificirane plastike, dok plastični filmovi predstavljaju 7,45 % ukupne plastike, a ostalo su peleti, pjene, granule te neprepoznatljivi plastični dijelovi postotka 2,48 %. Od analiziranog sedimenta, 72,6 % bio je pijesak, 14,7 % prah te 12,7 % šljunak (BLAŠKOVIĆ i sur., 2016).

Što se tiče samog Riječkog zaljeva i grada Rijeke, do sada nema sličnih istraživanja vezanih uz problem opterećenja sedimenta plastikom.

3. Geologija i geografija

3.1. Geološke i geomorfološke karakteristike Riječkog zaljeva

3.1.1. Geografija istraživanog lokaliteta

Područje Kvarnera je poluzatvoreni dio Jadranskog mora smješten između poluotoka Istre i vindolosko-velebitske obale. Otočni lanci Cres–Lošinj i Krk–Rab–Pag dijele ga na Riječki zaljev, Kvarnerski zaljev, Kvarnerić i Velebitsko-vinodolski kanal (PIKELJ i JURAČIĆ, 2013) (slika 3). Obala kvarnerskog područja, uz većinu istočne obale Jadranskog mora pripada u skupinu stjenovitih, erozijskih obala. Ovaj tip obale je primaran i formiran subaerskim procesima (FINKL, 2004).

Istočna obala Jadranskog mora može se odrediti kao Dalmatinski tip obale (VON RICHTHOFEN, 1886) - potopljena planinska obala koja se sastoji od paralelnih sustava bora, što rezultira cik-cak kanalima, koji su paralelni i u skladu s obzirom na pružanje oblane linije (FAIRBRIDGE, 1968).



Slika 4. Geografski položaj Riječkog zaljeva (Internetski izvor 3)

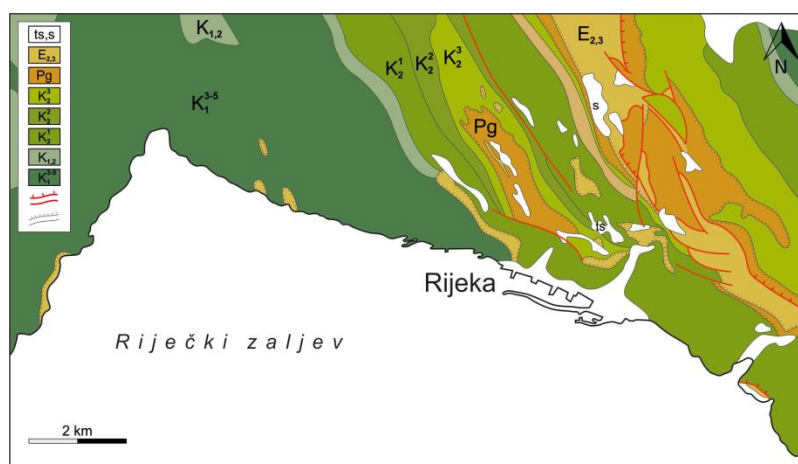
3.1.2. Geomorfologija i tektonika

Osnova za današnji reljef istočne jadranske obale utemeljena je prije gotovo 240 milijuna godina, tijekom srednjeg trijasa, kada je započela sedimentacija plitkovodnih karbonata na izoliranoj platformi formiranoj na Jadranskoj mikroploči (VLAHOVIĆ i sur., 2002;2005). Taloženje plitkovodnih karbonata u nekoliko faza tijekom mezozoika i ranog paleogena rezultiralo je sukcesijom karbonata (vapnenaca i dolomita) debljine nekoliko kilometara (čak i do 8 km) (VLAHOVIĆ i sur.,2005). Pojačana sinsedimentacijska, kompresijska tektonika s maksimalnim naprezanjem orijentiranim JZ-SI, rezultirala je prestankom plitkomorske sedimentacije na prelasku kreda-rani paleogen i početkom izdizanja Dinarida. Zbog ovakvih kretanja, formirani su fliški bazeni, većinom tijekom eocena. Nastavak tektonike tijekom oligocena-miocena uzrokovao je glavno izdizanje Dinarida (VLAHOVIĆ i sur.,2005), pri čemu su istaloženi karbonatni klastiti (Promina formacija i Jelar breče) u današnjoj sjevernoj Dalmaciji (KORBAR, 2009). Današnji tektonski okvir na istočnoj jadranskoj obali započeo je u miocenu-ranom pliocenu (KORBAR, 2009), i karakteriziran je kompleksnim rasjedima, prebačenim i potisnutim strukturama koje se protežu u pravcu SZ-JI (tzv. Dinarski pravac pružanja, koji je paralelan s istočnom jadranskom obalom). Ove izložene, jako zdrobljene i uglavnom popucale karbonatne strukture mogle su biti značajno karstificirane od miocena (MOCOCHAIN i sur., 2009). Recentna istočna jadranska obala oblikovana je u posljednjoj transgresiji (kasni pleistocen-holocen), kada je prebačeni, rasjednuti i karstificirani reljef djelomično potopljen (BENAC i JURAČIĆ, 1998; SURIĆ i sur., 2005). Posljedica transgresije je strma, stjenovita i primarno transgresivna obala, gdje su antiklinale paralelne obali (analogno unutrašnjim planinama) formirale otočne lance, dok su sinklinale paralelne obali (analogno unutrašnjim udubljenjima) formirale zaljeve i kanale (npr. Vinodolski kanal, Tihi kanal, Omišaljski zaljev, Bakarski zaljev) (BENAC i sur., 2008). Izvorni dinarski pravac pružanja SZ-JI Kvarnera i južne dalmatinske obale donekle je izmijenjen zbog aktivne neotektonske deformacije. Orijentacija SSZ-JJI kvarnerskih otoka (Krk, Cres, Lošinj) pripisuje se aktivnom, desnom rasjedu u području Kvarnera (PRELOGOVIĆ i sur., 1995; BENAC i sur., 2004).

3.1.3. Geološka građa područja grada Rijeke

Na slici 4. prikazana je geološka građa područja grada Rijeke. Kredni slojevi razvijeni su isključivo u karbonatnom facijesu kao vapnenci, dolomiti i vapnene ili dolomitne breče, dok su tercijarne naslage sastavljene od vapnenaca, lapora, pješčenjaka, konglomerata i vapnenačkih breča.

U donjoj kredi nalazimo većinom debeli kompleks dobro uslojenog do pločastog, sivog do smeđeg vapnenca, uz kojeg rjeđe dolazi i nešto breča i/ili slojeva dolomita. Na prijelazu iz donje u gornju kredu prisutni su vapnenci i dolomitna i vapnenačka breča. Najprije se pojavljuju vapnenačke breče, a na njima dolomitne breče. U breče su uloženi slojevi vapnenaca. Vapnenci spadaju u pseudoolitične ili oolitične kalkarenite i kalcilutite. Sadržaj CaCO_3 iznosi 93-98 %. Pojavljuju se i autigeni kvarc i limonitizirani pirit. U istom horizontu razvijeni su i kvarcni pijesci. Veći dio stijena je rekristaliziran. Siromašne su fosilima (ŠIKIĆ i sur., 1967). U eocenu se pojavljuju lapori i pješčenjaci sa slojevima breča, numulitnih breča, konglomerata i rijetko slojeva vapnenaca: lapori, pješčenjaci sa slojevima konglomerata, breča, numulitnih breča i rjeđe vapnenaca, a sve se izmijenjuje u vertikalnom i lateralnom smislu. Razvijena je i flišolika serija, koja obiluje foraminiferskom faunom (ŠIKIĆ i sur., 1963). U kvartarnim naslagama često se na vapnencima može pronaći *terra rossa*, a nanos iznosi nekoliko centimetara pa do nekoliko metara. Također, mogu se pronaći i sipari i siparišna breča. Sipari su često vezani u breče, a u sitnom kršju flišolikih stijena i vapnenaca mogu se naći i veliki vapnenački blokovi (ŠIKIĆ i sur., 1967). Na kvarnerskom području, u blizini Rijeke, nalazi se *strike-slip* rasjed smjera SZ-JI.



Slika 5. Geološka građa područja grada Rijeke (prilagođeno prema ŠIKIĆ i sur., 1963. te ŠIKIĆ i sur., 1967)

3.1.4. Sedimenti Riječkog zaljeva

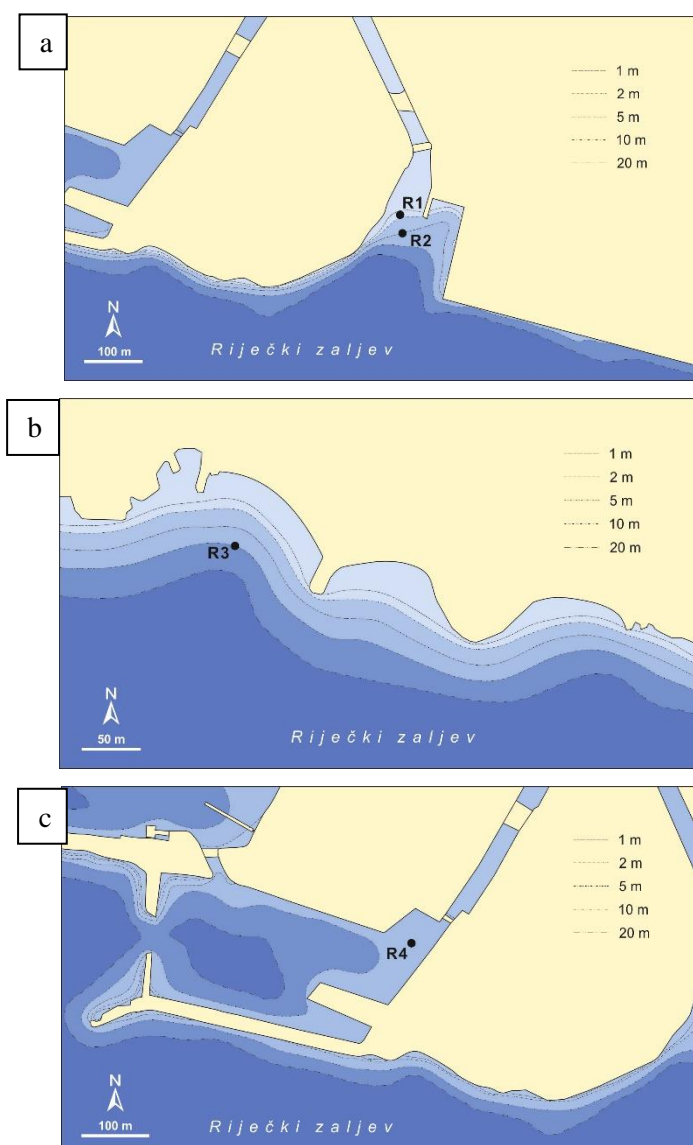
Morsko dno Kvarnerskog zaljeva izgrađeno je od četiri glavna tipa podloge: stjenovita podloga, fragmenti šljunka i stijena, pjeskoviti sedimenti i muljeviti sedimenti. U samom Riječkom zaljevu prevladavaju muljeviti sedimenti (JURAČIĆ i sur., 1998). Mineraloške analize provedene na sedimentima Riječkog zaljeva pokazale su dominantnost kvarca i kalcita (>25 %), zastupljenost feldspata i klorita (5-15 %) te prisutnost ilita, dolomita, visokomagnezijskog kalcita i aragonita (<5 %). Karbonatna frakcija (kalcit, dolomit, visokomagnezijski kalcit i aragonit) u sedimentima postupno se povećava sa 16 % na sjevernom dijelu na 44 % na južnom dijelu zaljeva (JURAČIĆ i PRAVDIĆ, 1981). Oko ušća rijeke Rječine, frakcija kvarca na površini pjeskovitih sedimenata varira između 75 % i 90 % (BENAC, 1994).

Muljeviti sedimenti su karakteristična podloga za morska dna koja se nalaze ispod valne baze. Pretpostavlja se da su istaloženi zbog takvih hidrografskih karakteristika te da su recentnog porijekla. Izvori ovog sitno-zrnastog materijala su trajni i povremeni tokovi, direktan unos trošenog materijala, i vjerojatno podmorski izvori (vrulje) uz obalu (JURAČIĆ i sur., 1998). Terigeni utjecaj u krupno-zrnastim sedimentima najviše dolazi do izražaja na ušću rijeke Rječine, gdje se pojavljuju kvarc i druge siliciklastične čestice, koje su transportirane iz fliškog zaleđa (CRNJAKOVIĆ i sur., 1998). Što se tiče holocenskih sedimenata, blizu ušća rijeke Rječine, gdje je terigeni donos dominantan, dubina holocenskih sedimenata je nekoliko desetaka metara (BENAC i sur., 1992).

4. Materijali i metode istraživanja

4.1. Uzorkovanje na lokaciji Riječki zaljev

Na označenim lokacijama R1, R2, R3 i R4 grabilom su prikupljeni uzorci sedimenta za obradu. Uzorak R1 prikupljen je ispod mosta na rijeci Rječini na dubini od 1,3 metra, a uzorak R2 na lokaciji u neposrednoj blizini na dubini od 5 metara (Slika 6a). Uzorak R3 prikupljen je ispred plaže Ploče s dubine od 12 metara (Slika 6b), a uzorak R4 uzet je iz Mrtvog kanala, s dubine od 8,5 metara (Slika 6c). Prikupljeni uzorci sedimenta su osušeni te spremljeni za potrebe daljnjih analiza.



Slika 6. Lokacija Riječki zaljev s označenim mjestima uzimanja uzoraka; a) Lokacija uzorkovanja uzoraka R1 i R2; b) Lokacija uzorkovanja uzork R3; c) Lokacija uzorkovanja uzorka R4

4.2. Laboratorijska obrada sedimenta

4.2.1. Mokro sisanje

Mokro sisanje je laboratorijska metoda određivanja veličina čestica, odnosno granulometrijskog sastava. Metoda se provodi pomoću seta od sedam sita koja su postavljena na vibracijskom aparatu. Sita se slažu u stupac tako da je sito s mrežom koja ima najkrupnije otvore na vrhu, dok je ono sa najsitnijim otvorima na dnu. Odvagani uzorak sedimenta se prvo namoči u destiliranoj vodi, a zatim se dodaje na prvo sito dok je vibracijski aparat uključen, što dovodi do trešnje sita. Cijelo vrijeme uzorak se polijeva destiliranom vodom te se postepeno izdvaja u frakcije – svako sito ima pore određenih dimenzija te zrna sedimenta zaostaju na pojedinim sitima ovisno o njihovoj veličini. Na dnu stupca sa sitima nalazi se posuda s otvorom koji je gumenim crijevom spojen u veću posudu u koju se skuplja voda i sediment s česticama manjim od veličine otvora na mreži zadnjeg (najsitnijeg) sita. Uzorci zaostali na sitima se prebace u laboratorijske čaše te suše da bismo na kraju mogli izvagati svaku frakciju i izračunati maseni udio svake pojedine frakcije. Kod uzoraka R1, R2 i R3 odvagana masa je bila 150 grama, a kod uzorka R4 masa je bila 30 grama.



Slika 7. Sustav sita tijekom mokrog sisanja

4.2.2. Analiza na sedigrafu

Prosijani uzorci frakcije manje od 0,063 milimetara analizirani su na SediGraphu 5100 (Micromeritics Instrument Corporation). Sedigraf je laboratorijski instrument koji mjeri disperziju svjetla koje prolazi kroz suspenziju uzorka. Određivanje veličine čestica na sedigrafu temelji se na sedimentaciji pod utjecajem gravitacije (Stokesov zakon) i apsorpciji rendgenskih zraka. Služi za mjerenje čestica manjih od 0,063 milimetra, odnosno frakcije koja je prošla kroz najsitnije sito. Dobiveni rezultati izražavaju se u masenim postotcima za prethodno definirane frakcije.

SediGraph 5100 sustav za sedimentacijsku analizu radi uz pomoć računalnog programa SediGraphWin 5100. Prije analize uzorka na sedigrafu se analizira čista sedimentacijska tekućina (destilirana voda s natrijevim heksametafosfatom kao antikoagulansom) čime se dobiva bazna linija – linija koja pokazuje prolaznost (apsorpciju) x – zraka u pripremljenoj otopini. Prolaznost za dotične analize bila je ~ 115 Kcnts/s. Da bi analiza bila valjana, krivulja prolaznosti x – zraka za suspendirani uzorak treba biti 50–70 % bazne linije (57–80 Kcnts/s) (MICROMERITICS, 2002). Nakon analize frakcije manje od 0,063 mm na sedigrafu, dobiveni podaci spojeni su s podacima dobivenim sisanjem. Tako spojeni set podataka za svaki uzorak obrađen je uz pomoć statističkog paketa Gradistat® (BLOTT i PYE, 2001).



Slika 8. Sedigraf za vrijeme analize

4.2.3. Analiza udjela karbonata (kalcimetrija)

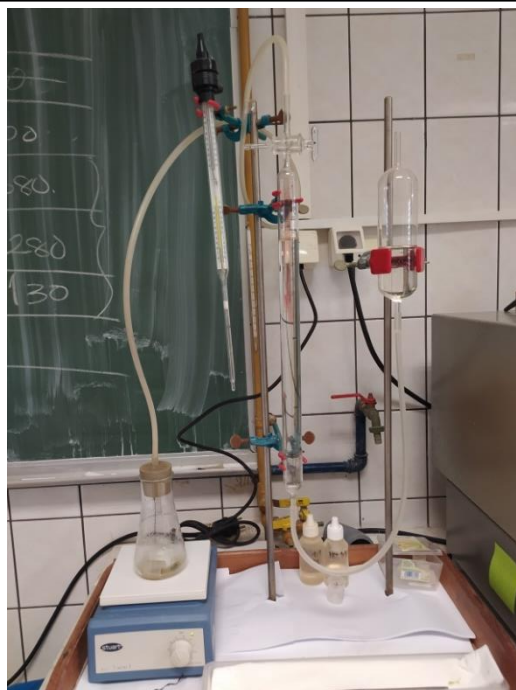
Kako bi se odredio maseni udio karbonatne komponente u svakom uzorku korištena je metoda kalcimetrije. Od svakog uzorka odvagana je masa od 500 miligrama po tri puta. Ukupna količina karbonata u sedimentima određena je volumetrijski. Za mjerenje je korištena Scheiblerova aparatura. Maseni udio karbonata u uzorcima određen je na temelju volumena CO₂ oslobođenog tijekom njihovog otapanja, a kao reagens je korištena 10-postotna klorovodična kiselina. Za provjeru točnosti korišten je standardni uzorak CaCO₃ visoke čistoće, koji je također izvagan tri puta po 500 miligrama. Maseni udio izračunat je prema sljedećoj formuli :

$$W(\text{CaCO}_3) = \frac{V(\text{CO}_2) \times Pt \times 2,274}{m (\text{uzorak})} \times 100 \% \{1\}$$

- V(CO₂)- volumen nastalog plina CO₂ (ml)
- *Pt*- faktor generiran poznatim vrijednostima tlaka (mbar) i temperature (°C)
- m (uzorak)- masa uzorka (mg)

Prosječni udio karbonata izračunat je na temelju tri mjerenja te je količina karbonata opisana na temelju sljedeće podjele:

- < 10 % slabo karbonatno
- 10-30 % srednje karbonatno
- > 30 % jako karbonatno



Slika 9. Scheiblerova aparatura za kalcimetriju

4.2.4. Fazna analiza sedimenta

Svaki mineral ima pravilnu strukturu, tzv. kristalnu rešetku, na čijoj se površini rendgenske zrake raspršuju (difraktiraju). Do difrakcije dolazi ako je razlika u hodu između raspršenih zraka susjednih mreža ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina, što prikazujemo

Braggovim zakonom: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$

gdje je: • n → cijeli broj, red zračenja

- λ → valna duljina zračenja
- d_{hkl} → međumrežni razmak hkl tipa mrežnih ravnina
- θ → kut pod kojim zrake padaju na mrežnu ravninu

Faznom analizom određuje se koje se mineralne faze nalaze u uzorku te koja je relativna količina pojedine faze.

Mineraloški sastav sedimentata određen je na četiri uzorka (R1 bulk, R2 bulk, R3 bulk i R4 bulk) primjenom rendgenske difrakcije na prahu. Prije fazne analize svaki uzorak potrebno je usitniti u ahatnom tarioniku do dimenzija praha, a zatim staviti u aluminijski nosač (slika 10) te ga položiti u instrument na snimanje koje traje deset minuta. Difrakcijski podaci prikupljeni su pomoću difraktometra za prah Philips PW 3040/60 X'Pert Pro, a interpretacija rendgenograma napravljena je u X'Pert Data Collector programu (PANALYTICAL, 2004), a kratice imena minerala u njima označena su prema KRETZ (1983): kvarc – Qtz; magnezijski kalcit – Cal-Mg; dolomit-Dol; muskovit-Msc; klorit-Chl; aragonit – Arg.



Slika 10. Uzorci pripremljeni za faznu analizu

4.3. Separacija mikroplastike na temelju gustoće

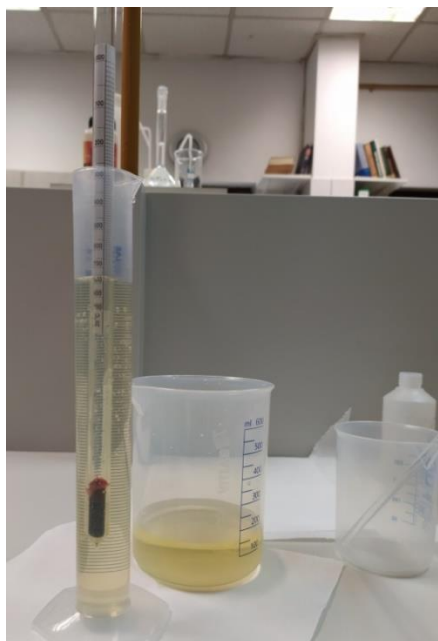
Od početna 4 uzorka sedimenta, odabrano je 16 poduzoraka (izdvojene frakcije, koje su vizualno djelovale kao da sadrže drugi materijal osim sedimenta), kojima je otopljena organska tvar pomoću 30%- tnog vodikovog peroksida. Organska tvar se uklanja kako čestice mikroplastike ne bi zaostale u sedimentu jer ih organska tvar obrašta te im tako povećava gustoću. Nakon toga su uzorci filtrirani pomoću crnog filter papira i više puta isprani destiliranom vodom te osušeni da bi bili spremni za daljnu obradu (slika 11).



Slika 11. Filtracija sedimenta nakon tretiranja vodikovim peroksidom

Izdvajanje mikroplastike na temelju gustoće provodi se metodom floatacije pomoću otopine natrijevog polivolfamata. Natrijev polivolfamat (*Sodium polytungstate*, SPT) je anorganski spoj kemijske formule $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ ili $3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gustoće 1,01-3,08 g/cm^3 . Vodena otopina SPT-a je neotrovnna, nezapaljiva, bez mirisa, male viskoznosti te se može ponovno upotrebljavati. Najčešće se koristi za gravitacijsko odvajanje tvari te za centrifugiranje na temelju gradijenta gustoće. Za rad s otopinom SPT-a koristi se plastično posuđe koje se, nakon korištenja, ispiru destiliranom vodom te se sprema za ponovnu uporabu. Otopina natrijevog polivolfamata (SPT-a) dobiva se razrjeđivanjem destiliranom vodom do željene gustoće. Korištena otopina SPT-a razrjeđivana je destiliranom vodom do gustoće 1,64 g/cm^3 . Za određivanje gustoće otopine koristi se areometar (slika 12). To je instrument za mjerenje gustoće tekućina sastavljen od staklene cijevi koja je pri dnu proširena te sadrži uteg, a pri vrhu sadrži mjernu ljestvicu.

Otopina se dodaje u kivete u kojoj su uzorci prethodno odvagani na analitičkoj vagi, mase približno 0,5 grama. Uzorke s otopinom SPT-a centrifugiramo pet minuta na 2500 okretaja, nakon čega ih zamrzavamo.



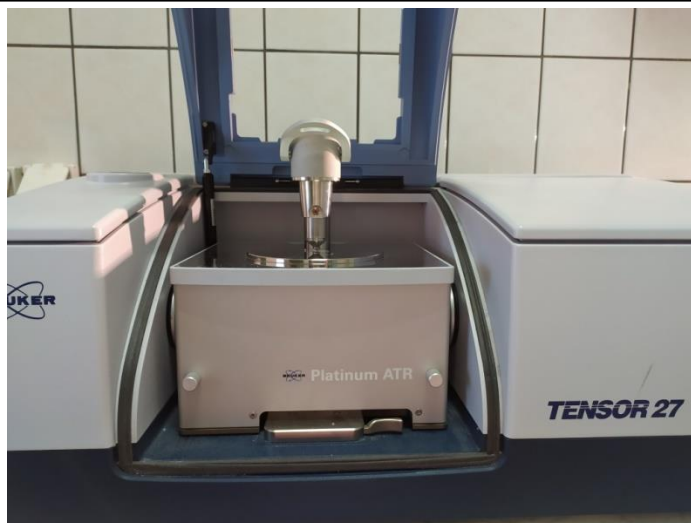
Slika 12. Mjerenje gustoće otopine areometrom

Nakon zamrzavanja, gornji dio zaleđenog SPT-a ispiru se destiliranom vodom i filtrira da bi na crnom filter papiru zaostale čestice mikroplastike, koje su ostale na površini jer imaju gustoću manju od gustoće SPT otopine.

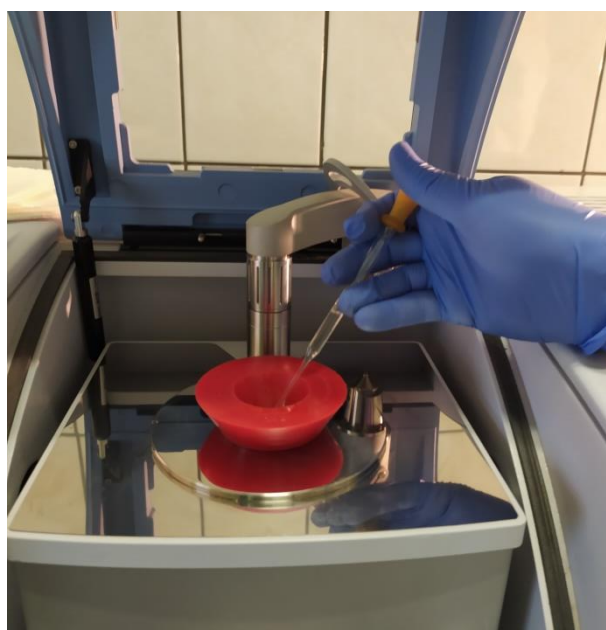
4.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Za određivanje vrste polimera, odnosno plastike, korišten je Tensor 27 spektrometar (slika 13). Ovaj uređaj je brz, nedestruktivan i jednostavan za korištenje. Infracrveni spektar prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi uvijek valni broj (cm^{-1}), a na ordinati apsorpcija (%). Infracrvena (IR) spektroskopija instrumentalna je metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Kada se govori o IR spektroskopiji, podrazumijeva se područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2,5-15,0 mm. IR spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli. Faktori koji određuju apsorpcijski položaj su jačina veze, masa atoma u vezi i vrsta vibracije, a jačinu veze određujemo iz energija disocijacije promatrane molekule (PAVIA i sur., 2001). Transmisijsko mjerenje je najstarija i najjednostavnija mjerna metoda. Temelji se na apsorpciji infracrvenog svjetla na pojedinim valnim duljinama tijekom prolaska kroz uzorak. Ovom tehnikom možemo analizirati krutine, plinove i tekućine. Transformacijom IR spektroskopije, tj. primjenom interferometrijskih metoda na dobivene IR spektre i matematičkom obradom interferograma brzim Fourier transformacijskim algoritmima za poboljšanje frekventnih spektara (HUS, 1996), razvijena je FTIR spektroskopijska tehnika (infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom). Ovom tehnikom omogućuje se dobivanje spektara onih materijala čiji se spektri ne mogu dobiti klasičnom IR tehnikom. FTIR pruža mogućnost preciznog prepoznavanja plastičnih čestica polimera prema njihovim karakterističnim IR spektrima (THOMPSON i sur., 2004; NG i OBBARD, 2006; REDDY i sur., 2006; FRIAS i sur., 2010; HARRISON i sur., 2012; VIANELLO i sur., 2013).

Na spektroskopu se osim krutih tvari mogu snimati i tekućine, a za hlapljive tekućine kao što je npr. aceton postoji i poseban dodatak za snimanje (slika 14). Snimanje FTIR-om korišteno je za snimanje MP izdvojene iz uzoraka sedimenta iz Riječkog zaljeva, ali također i za snimanje plastike tretirane reagensima te snimanje samih reagensa u eksperimentalnu svrhu.



Slika 13. Tensor 27 spektrometar



Slika 14. Snimanje hlapljivih otopina

4.5. Tretiranje plastike reagensima

Za eksperiment su odabrani uzorci degradirane makroplastike skupljeni s plaže i komadi nedegradirane plastike u obliku peleta.

Za analizu na FTIR-u odabrano je 14 različitih uzoraka plastike građenih od različitih vrsta polimera, od kojih su neki fragmenti plastike s plaže, koji su bili izloženi utjecaju atmosferilija, a neki su u obliku praha (npr. plastična boca smrvljena u prah). Također,

testirani su i peleti poznatih vrsta plastike te kuglice stiropora, koji nisu bili izloženi utjecaju atmosferilija. Uzorci su snimljeni FTIR-om te im je određen polimerni sastav, zatim su izvagani na analitičkoj vagi te podijeljeni u Erlenmeyerove tikvice, a zatim tretirani reagensima- vodenom otopinom KOH, acetonom, fosfornom kiselinom te kloroformom kiselinom u svrhu ispitivanja degradacije plastike reagensom te indirektnog dokazivanja degradacije polimera preko reagensa. Uzorci plastike snimljeni su i nakon što su izvađeni iz reagensa, isprani destiliranom vodom i osušeni te je napravljena i usporedba vibracijskih vrpca polimera prije i poslije tretiranja reagensima. Svaki reagens snimljen je prvo nakon 24 sata reakcije s polimerima te ponovno nakon tri tjedna te su analizirane vrpce reagensa uspoređivanjem s *blank* uzorcima u svrhu utvrđivanja je li došlo do degradacije polimera u reagensima.

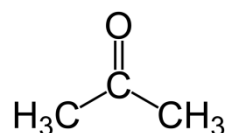
4.5.1. Aceton

Aceton je hlapljiva, zapaljiva tekućina. Brzo se apsorbira udisanjem, gutanjem i dermalno te se distribuira po tijelu. Aceton djeluje uglavnom nadražujuće na oči, nos, grlo i respiratorni trakt. Udisani aceton je opojan i uzrokuje prolazne učinke na središnji živčani sustav, ali nije neurotoksičan. Aceton nije ni genotoksičan ni mutagen. Međutim, opasan je zbog svog potencirajućeg učinka na toksičnost drugih hlapivih organskih otapala i metilglioksala.

Aceton ima široku primjenu u industriji jer se lako miješa s vodom, alkoholom, kloroformom, eterom i većinom ulja. Najviše se koristi kao otapalo za boju, lakove, plastiku i vlakna, i kod raznih vrsta masti i ulja. Također se koristi za izradu plastike, vlakana, lijekova i drugih kemikalija. U laboratoriju se koristi za izdvajanje raznih tvari iz životinjskih i biljnih tkiva te kao sredstvo za dehidraciju. U domaćinstvu se nalazi u deterdžentima i kozmetičkim proizvodima. Također, aceton je značajni zagađivač podzemnih voda upravo zbog sposobnosti miješanja s vodom. (KALAPOS, 2014).

HWANG i sur. (2001.) zaključili su da aceton može degradirati polietilen i polipropilen uz određenu temperaturu i tlak te uz prisutstvo UV zraka. Takav način degradacije, kada je za aktivacijsku energiju potrebna toplina, naziva se termalna degradacija.

OH i sur. (2007.) tretirali su polistiren acetonom, uz zagrijavanje od 3,5 i 7 °C/min, te je došlo do gubitka težine kod uzoraka polistirena. Aceton bez zagrijavanja može otopiti, ali ne i degradirati PVC i polistiren. U takvim uvjetima polipropilen, najlon (poliamidi), politetrafluoroetilen i polietilen ostaju nepromijenjeni, odnosno otporni su na kemijsko djelovanje acetona.



Slika 15. Strukturna formula acetona (Internetski izvor 4)

4.5.2. Otopina KOH

Otopina kalijevog hidroksida (vodena otopina KOH) bezbojna je anorganska tekućina koja djeluje kao jaka baza. Otopina KOH također je poznata kao kaustični kalij ili lužina kalijeve kiseline. Otopina kalijevog hidroksida ima širok spektar primjene u raznim industrijama, od hrane i farmaceutskih proizvoda do poljoprivrede i proizvodnje stakla. Također se koristi kao elektrolit u proizvodnji alkalnih baterija i u proizvodnji biodizela. Uz to, KOH lužina je međuprodukt u formulaciji proizvoda za osobnu njegu, poput tekućih losiona, sapuna i šampona. Kao jaka baza, reagira s mastima, što ga čini korisnim sastojkom u sredstvima za čišćenje odvoda i pećnica, kao i u nefosfatnim deterdžentima. Zbog svog niskog indeksa soli i visoke topljivosti, kaustični kalij također služi u proizvodnji mješavina tekućih gnojiva. Poznato je da tekućina KOH povećava prinos usjeva i poboljšava toleranciju usjeva na sušu. Kalijev hidroksid i njegove otopine ozbiljno nadražuju kožu i ostala tkiva.

(Internetski izvor 5)

Prema statističkim analizama KÜHN i sur. (2017.) kod većine plastičnih fragmenata i industrijskih peleta, koji su bili tretirani otopinom KOH, nije došlo do promjene u masi ili je promjena bila beznačajna. Međutim, kod pojedinih uzoraka, kao što je tanki komad plastike, sastavljen od polietilena, došlo je do gubitka od 7% originalne mase. DEHAUT i sur. (2016.) utvrdili su da se sintetička tvar acetilceluloza, od koje se izrađuju filteri cigareta, degradira u otopini KOH, te dolazi do smanjenja mase za čak 31 %. AL-AZZAWI i sur. (2020.) tretirali su polimere-polietilentereftalat (PET), poliaktičnu kiselinu (PLA), polipropilen (PP), polistiren (PS) i polietilen (PE) otopinom KOH metodom pirolize (60 °C, 24 h). Većina PET i PLA čestica su se otopile u otopini KOH, čestice PS-a su se povećale, odnosno nabubrile, a ostatak polimera nije pokazalo nikakvu promjenu ili je promjena bila beznačajna.

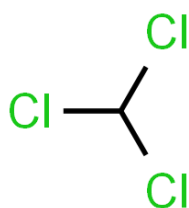


Slika 16. Kalijev hidroskid u obliku granula (Internetski izvor 6)

4.5.3. Kloroform

Kloroform je hlapljiva, teška, bezbojna tekućina. Nezapaljiv je i ima karakterističan slatkasti miris. Klasificiran je kao karcinogena tvar kategorije 2 (tvar za koju se sumnja da uzrokuje rak), a dulja izloženost kloroformu uzrokuje oštećenje jetre, bubrega i nazalnog epitela, a također i neurološka oštećenja. Kloroform se uglavnom koristi kao otapalo za proizvodnju i ekstrakciju, posebno u farmaceutskoj industriji (npr. u ekstrakciji penicilina i drugih antibiotika), a koristi se i kao sredstvo za odmašćivanje ili kemijski posrednik u proizvodnji ljepila, pesticida, masti, ulja, itd. Kloroform je nusproizvod u proizvodnji vinilklorida i polivinilklorida i ostalih kloriranih kemikalija. Slično tome, kloroform je važan 'građevinski blok' za fluorirane polimere i kopolimere. Nenamjerne emisije kloroforma uočavaju se u procesima kloriranja vode ili kloriranja pri izbjeljivanju papira. Kloroform se dobro apsorbira, metabolizira i eliminira kod sisavaca nakon oralnog, ili dermalnog izlaganja ili udisanja te se distribuira po cijelom organizmu cirkulacijom krvi, a zbog svoje liposolubilnosti dolazi i do masnih tkiva te mozga (ESTEVEZ i sur., 2014)

BOGACKA i sur. (2014.) proveli su studiju o utjecaju benzena, kloroforma i ksilena na degradaciju plastike. Rezultati su pokazali zadebljanje uzoraka, koje se događa zbog prodora kemikalija u polimernu strukturu, tzv. bubrenje. Zabilježene su fluktuacije u masi, s najvećim porastom mase kod uzoraka tretiranih kloroformom (0,98 g), kod uzoraka tretiranih ksilenom porast je bio 0,55 g, a kod uzoraka tretiranih benzenom porast je bio 0,09 g.



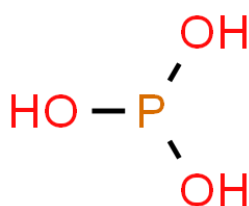
Slika 17. Strukturna formula kloroforma (Internetski izvor 7)

4.5.4. Fosforna kiselina

Najčešće se koristi u obliku 75-85 % vodene otopine, koja je bistra, bez boje i mirisa, nehlapljiva i viskozna tekućina. Nadražujuća je i nagrizaјуća, ali se općenito smatra netoksičnom. Direktnim kontaktom s kožom dolazi do iritacije, dermatitisa i opekotina.

Neke tvari, kao što su mlijeko, meso, peradi, riba, orašasti plodovi i žumanjci, prirodno sadrže fosforu kiselinu u koncentraciji 0,1-0,5 %. Fosforna kiselina koristi se u proizvodnji gnojiva, pri površinskoj obradi metala i kao dodatak prehrani (u obliku aditiva E338). Također, koristi se u stomatologiji kod izbjeljivanja zuba i kao komponenta lijekova protiv mučnine (SPAINHOUR, 2014).

ZHU, (1997.) je tretirao uzorke polistirena fosforom kiselinom uz povišenu temperaturu, a rezultati su pokazali smanjenje molarne mase te cijepanje polimernih lanaca.



Slika 18. Strukturna formula fosforne kiseline (Internetski izvor 8)

5. Rezultati

5.1. Sediment

5.1.1. Granulometrija

Svi analizirani uzorci spadaju u grupu pijesaka s različitim primjesama šljunkovite i muljetive frakcije. U tablici 1. prikazana je masa pojedine frakcije svakog od uzoraka, a u tablici 2. prikazani su parametri veličine čestica: srednja veličina čestica-medijan (Md), prosječna veličina čestica (M), koeficijent sortiranosti (So), koeficijent asimetrije (Sk) i zaoštrenost krivulje (Kg).

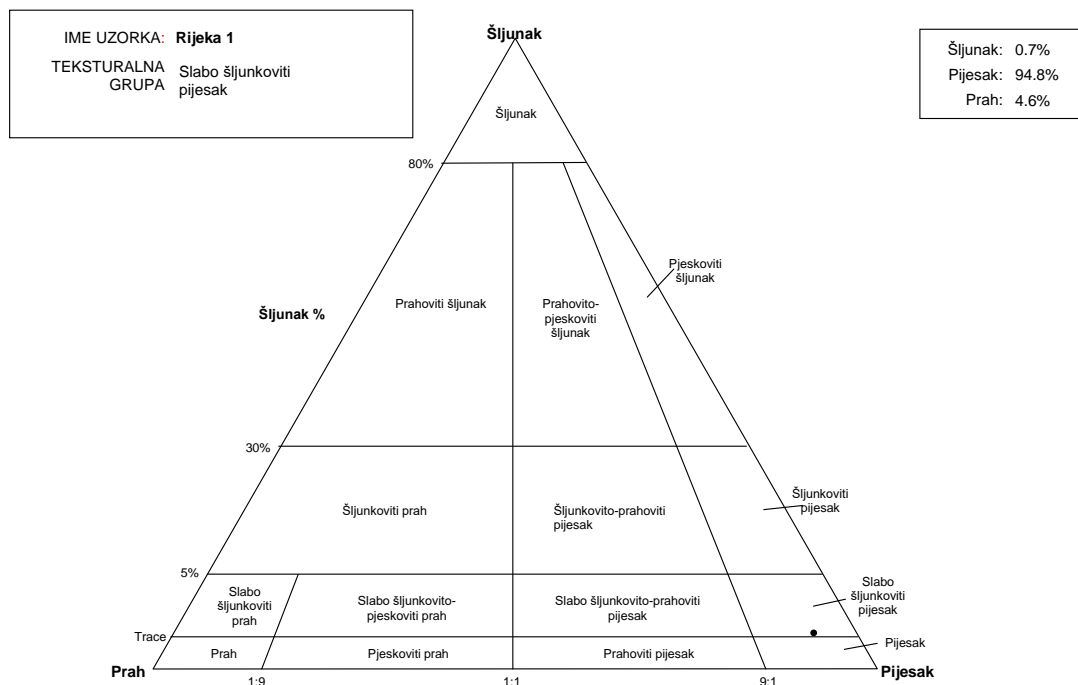
Tablica 1. Masa frakcija svakog uzorka

FRAKCIJA (mm)	R1 (g)	R2 (g)	R3 (g)	R4 (g)
>4	0,114	3,896	0,394	1,485
2-4	0,903	1,639	0,309	0,189
1-2	2,98	2,716	0,605	0,154
0,5-1	13,645	8,971	0,924	0,709
0,25-0,5	103,386	55,684	8,612	1,605
0,125-0,25	20,644	60,452	34,573	7,713
0,063-0,125	1,476	8,873	96,996	7,389
<0,063	6,852	7,796	5,06	10,756

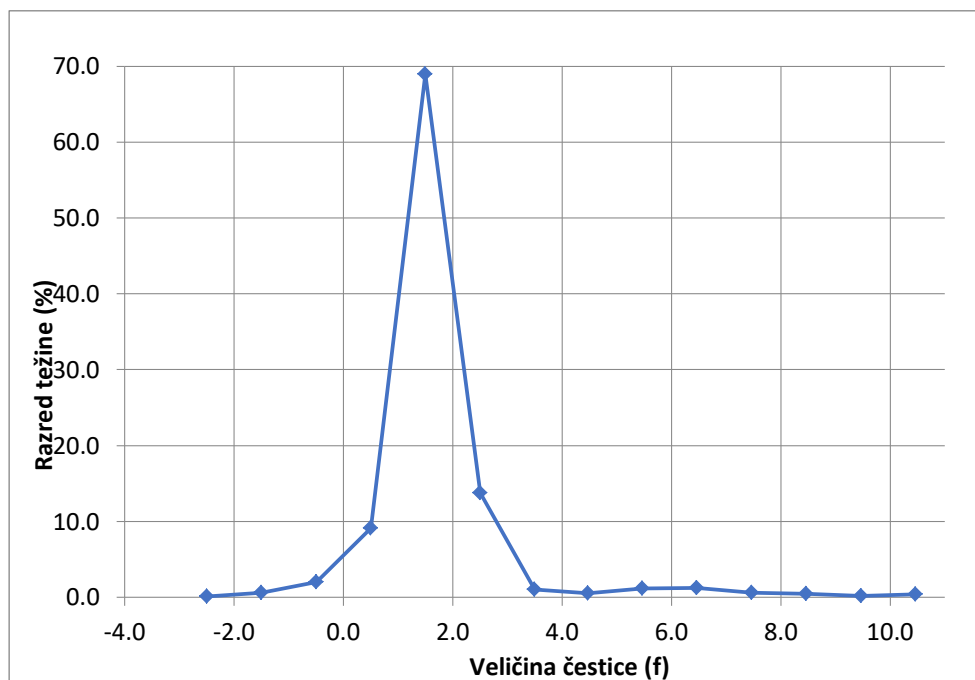
Tablica 2. Parametri veličine čestica

UZORAK	MD (μm)	M (μm)	SO (ϕ)	SK (ϕ)	KG (ϕ)
R1	340,4	325,6	0,795	0,188	1,864
R2	244,0	247,9	1,128	-0,026	1,443
R3	101,4	111,3	0,726	-0,339	1,084
R4	93,36	78,99	2,459	0,104	1,918

Uzorak R1 definiran je kao slabo šljunkoviti pijesak (Slika 19). Prosječna veličina zrna nalazi se u frakciji 0,25-0,5 pa se po veličini može odrediti kao srednje-zrnasti pijesak. Sediment je umjereno sortiran, što je vidljivo iz krivulje, koja je vrlo zaoštrena i iskošena prema sitnijim frakcijama (Slika 20).

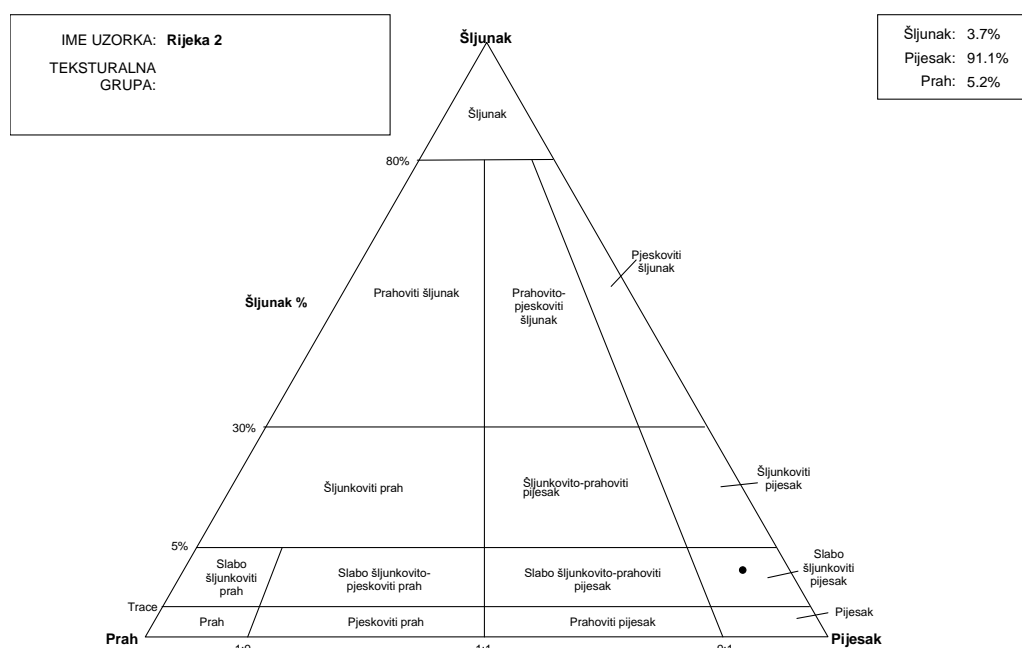


Slika 19. Položaj uzorka R1 na trokomponentnom dijagramu

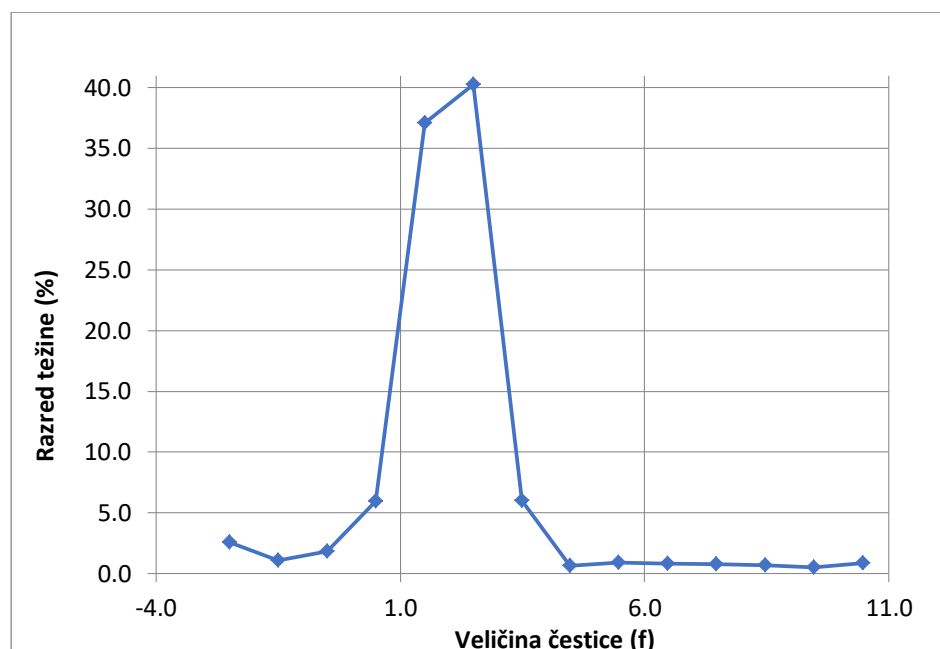


Slika 20. Krivulja učestalosti za uzorak R1

Uzorak R2 je također slabo šljunkoviti pijesak (Slika 21). Prosječna veličina zrna nalazi se u frakciji 0,125-0,25 pa se po veličini može odrediti kao sitno-zrnasti pijesak. Krivulja učestalosti je zaoštrjena i simetrična, iz čega se može zaključiti da je sediment slabo sortiran (Slika 22).



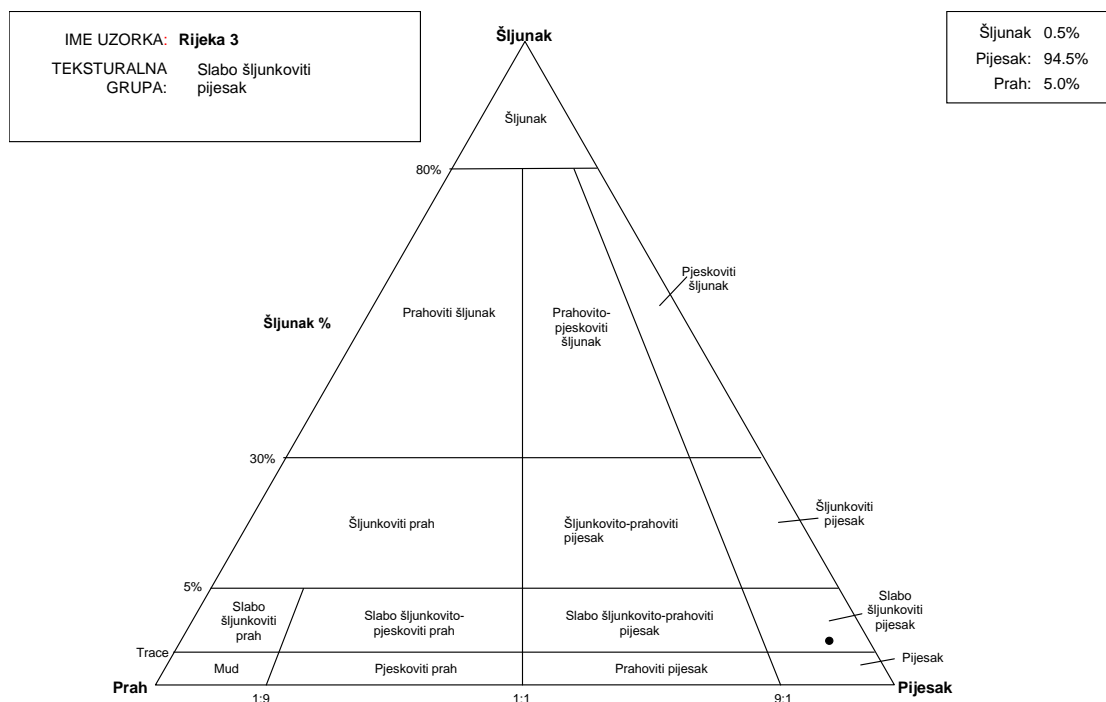
Slika 21. Položaj uzorka R2 na trokomponentnom dijagramu



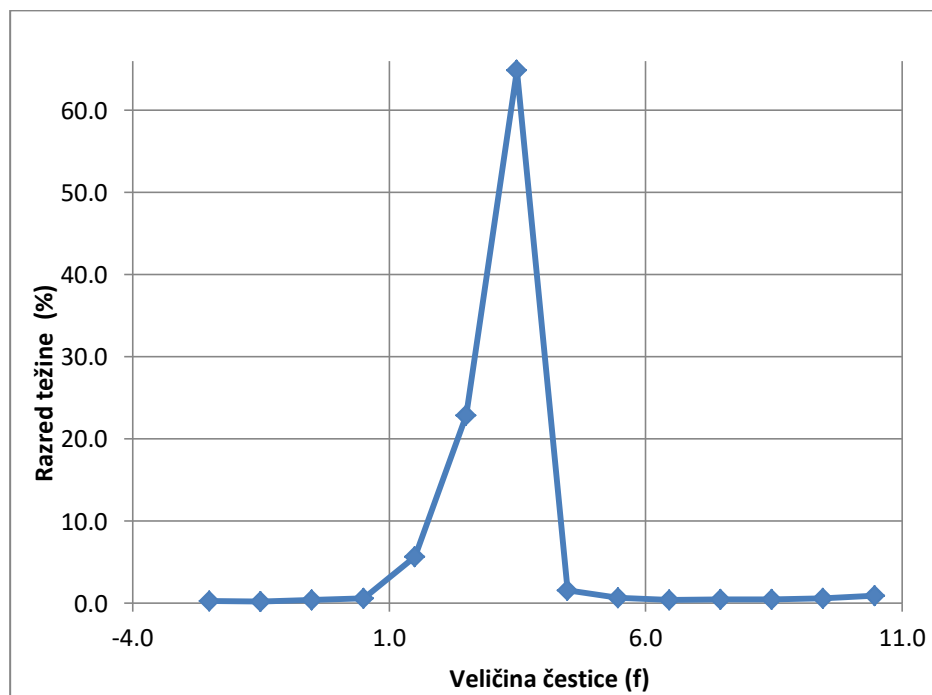
Slika 22. Krivulja učestalosti za uzorak R2

Uzorak R3 je također slabo šljunkoviti pijesak. Prosječna veličina zrna nalazi se u frakciji

0,063-0,125 pa se po veličini može odrediti kao vrlo sitno-zrnasti pijesak (Slika 23). Sediment je umjereno sortirano. Krivulja učestalosti je vrlo gruba, srednje zaoštrena prema sitnijim frakcijama (Slika 24).

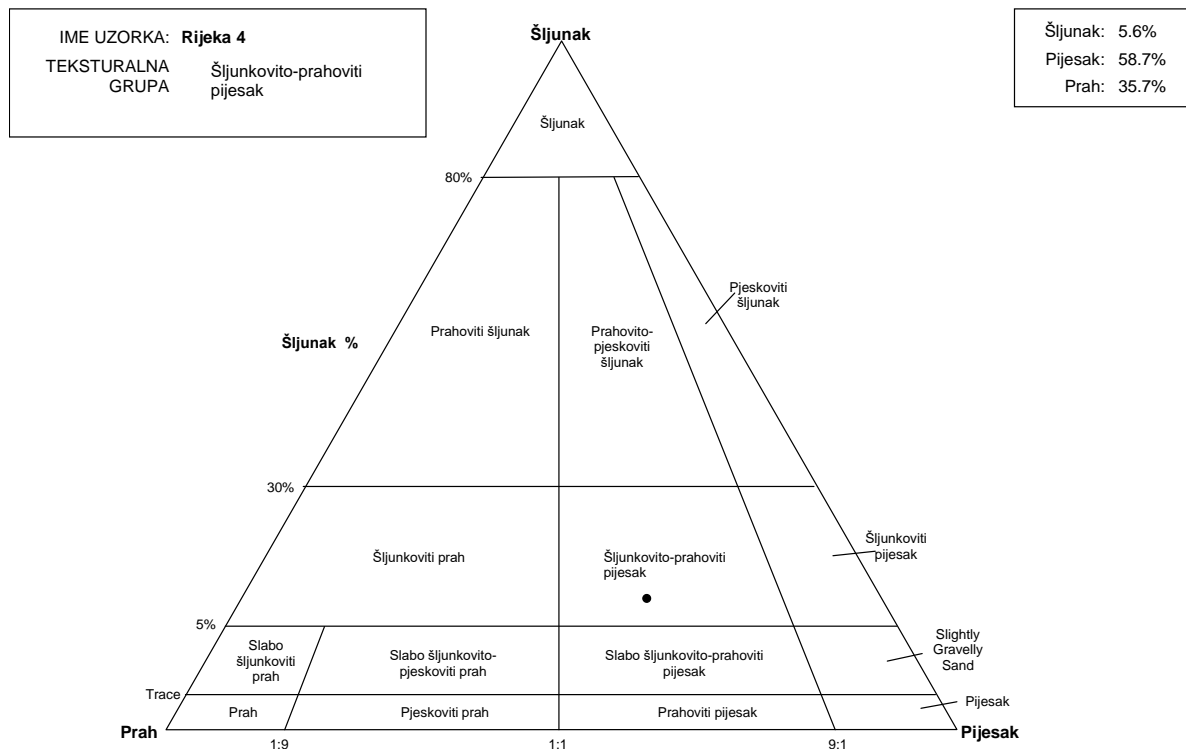


Slika 23. Položaj uzorka R3 na trokomponentnom dijagramu

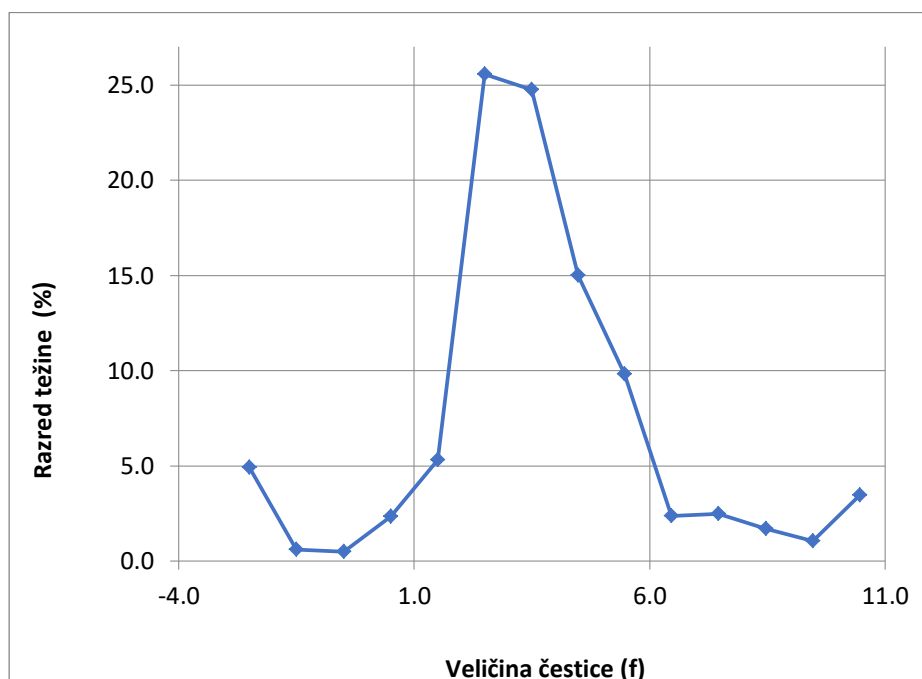


Slika 24. Krivulja učestalosti za uzorak R3

Uzorak R4 je šljunkovito-muljeviti pijesak (Slika 25). Prosječna veličina zrna nalazi se u frakciji >0,063 pa se po veličini može odrediti kao vrlo sitno-zrnasti pijesak. Sediment je vrlo slabo sortiran. Krivulja učestalosti je vrlo zakrivljena, iskošena prema sitnijim frakcijama (Slika 26).



Slika 25. Položaj uzorka R4 na trokomponentnom dijagramu



Slika 26. Krivulja učestalosti za uzorak R4

5.1.2. Analiza udjela karbonata

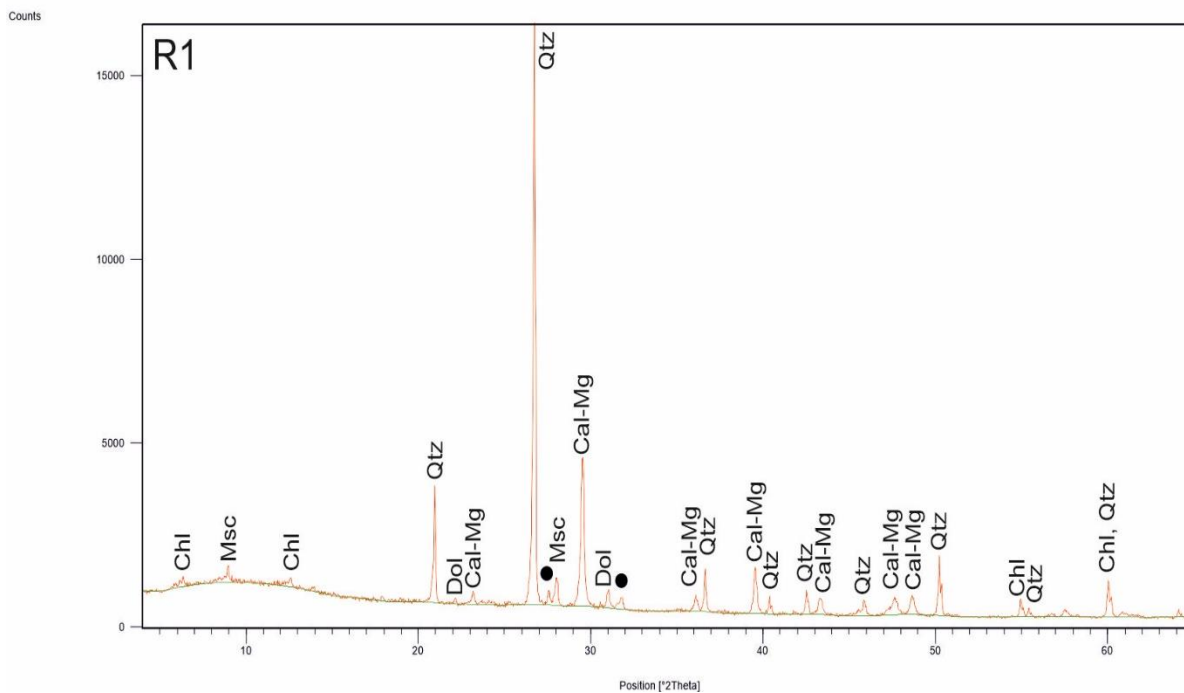
Udio karbonata za svaki uzorak izračunat je pomoću formule {1}. U Tablici 3. Prikazan je maseni udio karbonata u svakom uzorku. Prema zastupljenosti karbonata, uzorci R1 i R2 mogu se odrediti kao jako karbonatni, a uzorci R3 i R4 mogu se odrediti kao srednje karbonatni.

Tablica 3. Prikaz masenog udjela, odnosno zastupljenosti karbonata u svakom uzorku

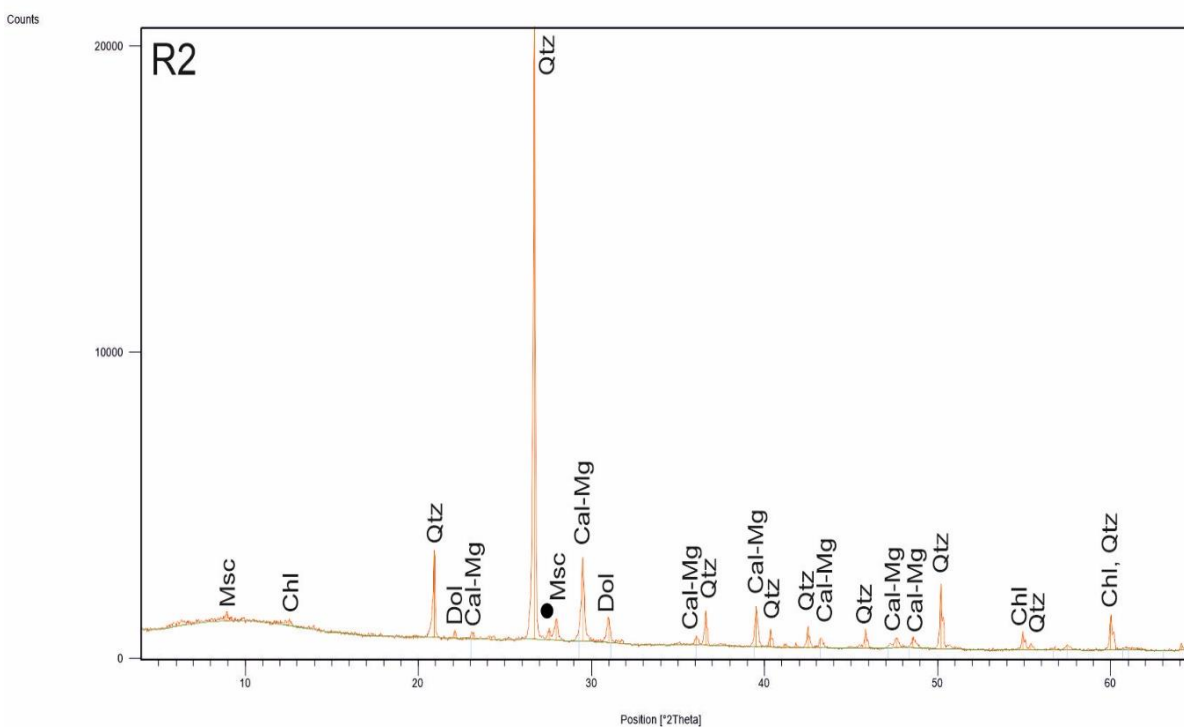
UZORAK	R1	R2	R3	R4
MASENI UDIO	36,3 %	33,2 %	16,1 %	19,2 %
ZASTUPLJENOST KARBONATA	Jako karbonatno	Jako karbonatno	Srednje karbonatno	Srednje karbonatno

5.1.3. Mineralni sastav

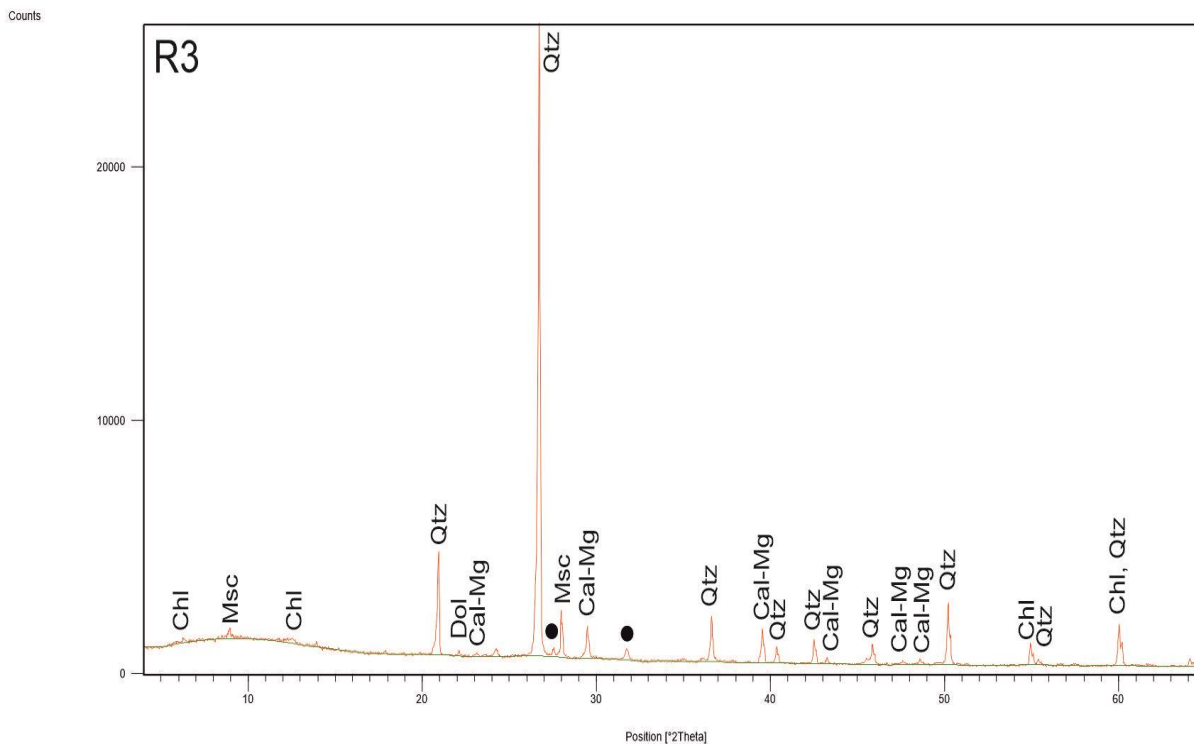
Analizom rendgenske difrakcije na prahu određeno je da je mineralni sastav ujednačen kod uzoraka sedimenta R1, R2, R3 i R4 (Tablica 4). Dominantni minerali u uzorcima su kvarc i kalcit ili magnezijски kalcit; ovisno o uzorku. Na slikama 27., 28., 29. i 30. vidljivo je da je najdominantniji mineral kod svakog uzorka kvarc. Sporedni minerali u uzorcima su dolomit, tinjci (vjerojatno muskovit) i minerali glina (vjerojatno klorit), a mineral u tragovima, koji je također prisutan kod svih uzoraka je halit (označen crnom točkom), međutim on nije pravi sastojak sedimenta nego je nastao sušenjem iz morske vode. U uzorku R4 prisutan je i mineral aragonit u tragovima.



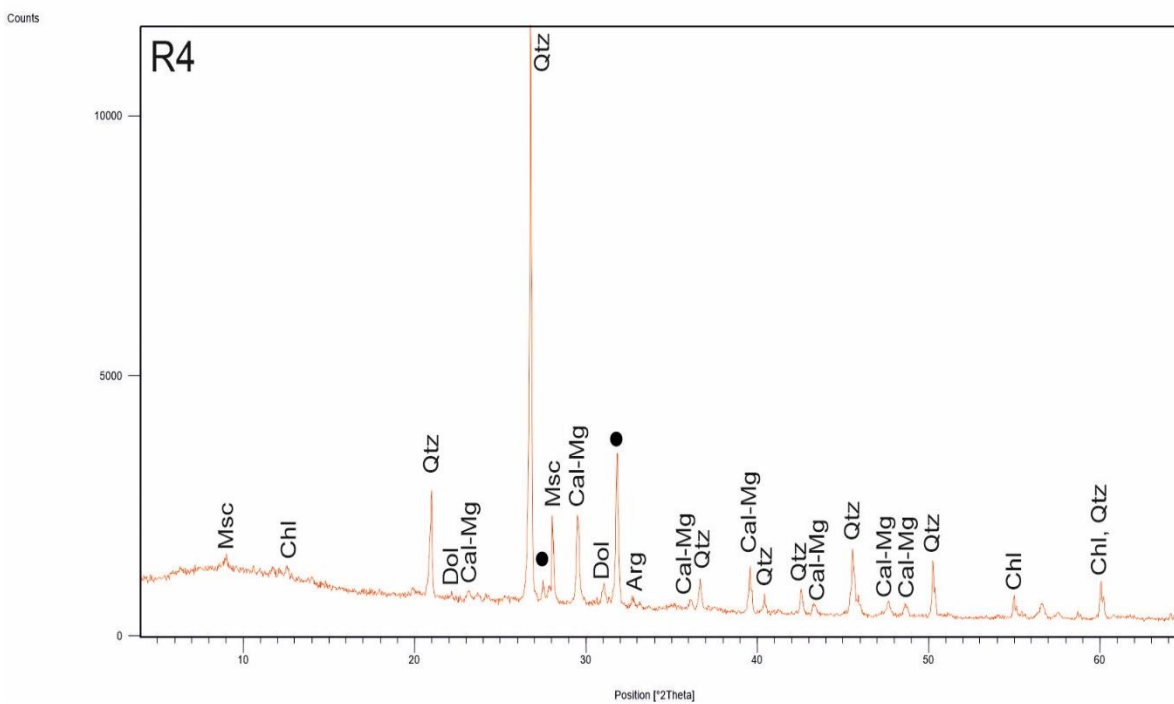
Slika 27. Mineralni sastav uzorka R1



Slika 28. Mineralni sastav uzorka R2



Slika 29. Mineralni sastav uzorka R3



Slika 30. Mineralni sastav uzorka R4

Tablica 4. Mineralni sastav svakog uzorka

UZORAK	DOMINANTNI MINERALI	SPOREDNI MINERALI	MINERALI U TRAGOVIMA
R1	Kvarc, magnezijski kalcit	Dolomit, muskovit, klorit	Halit
R2	Kvarc, magnezijski kalcit	Dolomit, muskovit, klorit	Halit
R3	Kvarc, magnezijski kalcit	Dolomit, muskovit, klorit	Halit
R4	Kvarc, magnezijski kalcit	Dolomit, muskovit, klorit	Halit, aragonit

5.2. Mikroplastika iz sedimenta

Uzorci mikroplastike izdvojene iz sedimenta metodom separacije na temelju gustoće pregledani su pod lupom i snimljeni programom QuickPHOTO_CAMERA 2.3. Fotografije se nalaze u Tabli 1, slike od I. do IX.

5.2.1. Morfologija i fizikalne karakteristike mikroplastike

Brojnost mikroplastike:

S obzirom da je bila moguća samo vizualna analiza mikroplastike, brojnost je određena količinom materijala koja je bila vidljiva pod lupom. Problem je što nisu otopljeni karbonati pa se količina mikroplastike ne može odrediti preko mase zbog zaostalih ljušturica mikroorganizama. Na primjer, u uzorku R3 pronađeno je puno ljušturica foraminifera (slika I i II) i kućica gastropoda (slika III). Najveća raznolikost oblika i boja MP te najveći broj čestica uočeno je kod uzorka R2, a kod uzorka R3 pronađen je i fragment MP najvećih dimenzija.

Oblik mikroplastike:

Na temelju oblika mikroplastične čestice podijeljene su u tri skupine; fragmente, čestice sferičnog oblika i niti. Fragmenti su većinom izduženi i nepravilni oblici s hrapavim površinama i oštrim rubovima, a neki fragmenti imaju glatku površinu bez oštrih rubova i izbočenja. Čestice sferičnog oblika imaju rupičastu ili glatku teksturu, dok su niti većinom jednake debljine, a raznih duljina. U uzorcima R1, R2 i R3 pojavljuje se mikroplastika u svim oblicima, dok se kod uzorka R4 ne pojavljuje mikroplastika u obliku niti.

Boja mikroplastike:

U svim uzorcima pojavljuje se mikroplastika crne, sive i smeđe boje. Mikroplastika u obliku fragmenata većinom je crne boje, a sferični oblici većinom su u raznim nijansama smeđe boje. Mikroplastika u obliku niti većinom je crne boje (slika IV i V), dok su kod uzoraka R1 i R2 pronađene niti crvene boje (slika VI i VII), a kod uzorka R3 nit plave boje (slika VIII).

Veličina mikroplastike:

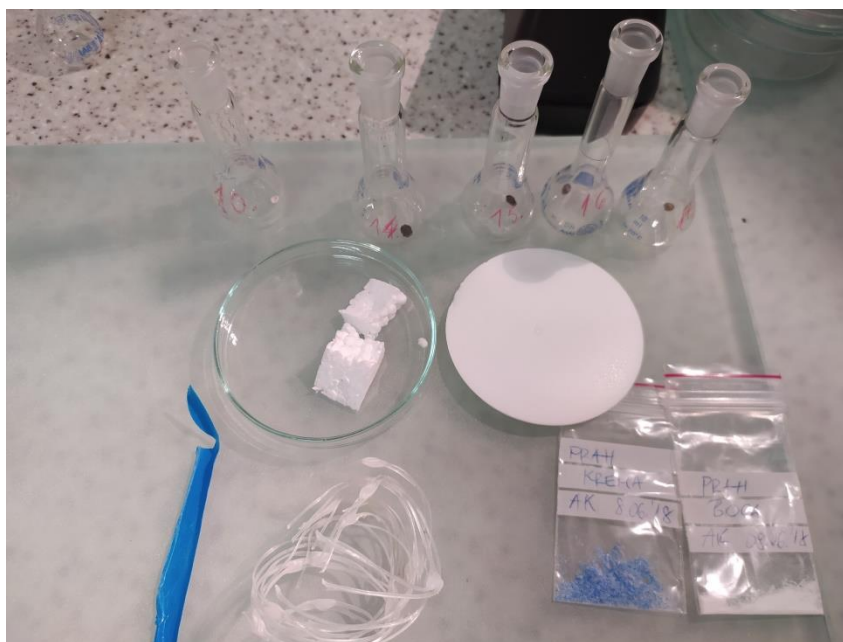
Kod pojedinih čestica mikroplastike izmjerena je širina. Širina kod niti je u rasponu 0,01-0,03 milimetara. Najveće dimenzije izmjerene su kod fragmenata, naročito u uzorku R3, gdje je širina najvećeg fragmenta 1,33 milimetara (slika IX). Širina kod sferičnih oblika je u rasponu 0,03-0,75 milimetara.

5.2.2. Snimke FTIR-a

Analiza čestica manjih od 1 milimetar na FTIR spektrometru je problematična za snimanje zbog njihove veličine. Većina materijala nije bila mjerljiva ili je bilo premalo materijala za analizu, a kod nekih uzoraka nije bilo materijala za analizu. Snimljeni uzorci uključuju ukupni materijal koji je zaostao na filter papiru nakon izdvajanja iz sedimenta floatacijom. Taj materijal prema gustoći vrlo je vjerojatno plastika. Također, uklanjanje organske tvari povećava vjerojatnost da su izdvojene čestice plastika. U materijalu nije bilo moguće izdvojiti ni jednu veću česticu koja se mogla zasebno snimiti na FTIR-u. Vrpce snimljenog materijala iz sedimentnog uzorka R2 (frakcija 0,5-1) podudarale su se s vrpčama alkohola što je moguće zbog korištenja alkohola za čišćenje instrumenta, dok su se vrpce snimljenog materijala iz sedimentnih uzoraka R3 (frakcija 0,25-0,5), R3 (frakcija 0,125-0,25) i R3 bulk podudarale s vrpčama CaCO_3 , što je moguće zbog malih komadića žbuke koji su uslijed potresa 29. prosinca 2020.godine padali sa zida te su se pomiješali s ukupnim materijalom u filter papiru.

5.3. Rezultati reakcije plastike s reagensima

Odabrani uzorci plastike (slika 31), nakon snimanja na FTIR-u analizirani su usporedbom s literaturom (slika 32). Za snimanja plastike na FTIR-u ne postoji univerzalna baza podataka trošenih polimera što dovodi do poteškoća pri određivanju vrste plastike. Istraživači svoje rezultate dijele i uspoređuju kroz znanstvene radove, ali u dostupnoj literaturi i nekim bazama podaci se vrlo često odnose na nedegradirane uzorke plastike dok su uzorci u prirodi većinom trošeni, a baza podataka za takvu vrstu polimera ne postoji i vrpce se nikada idealno ne poklapaju. U ovom diplomskom radu napravljena je usporedba rezultata s podacima iz JUNG i sur., (2018.), gdje svaki tip mikroplastike ima svoje specifične vrpce koje se poklapaju sa vrpcama definiranim u navedenom radu. Odstupanja vrpce uzoraka s vrpcama iz literature moguća su zbog degradacije plastike, odnosno promjene strukture polimera.



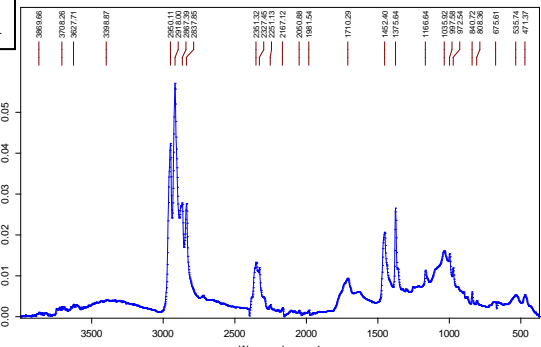

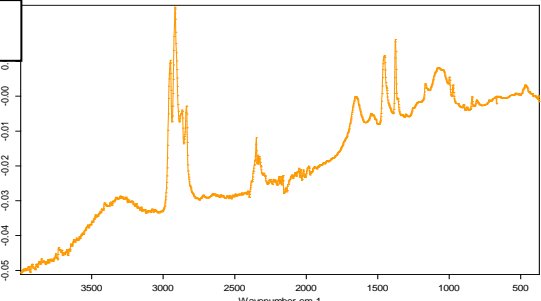

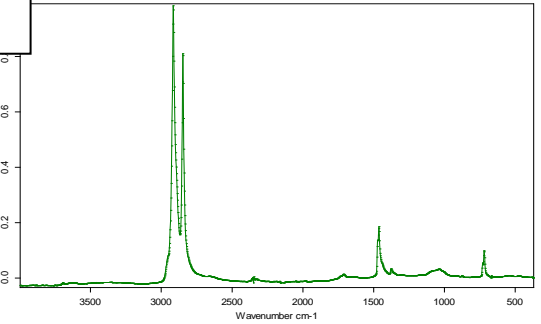
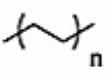
Slika 31. Plastika korištena za analizu

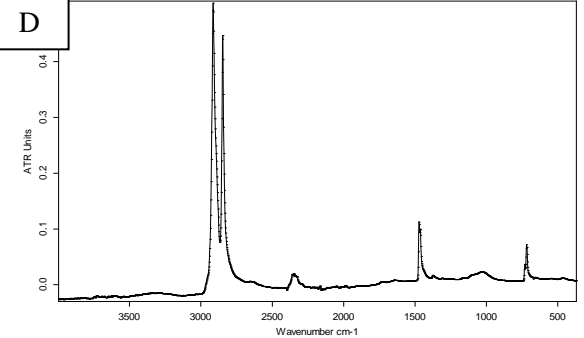
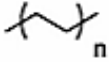
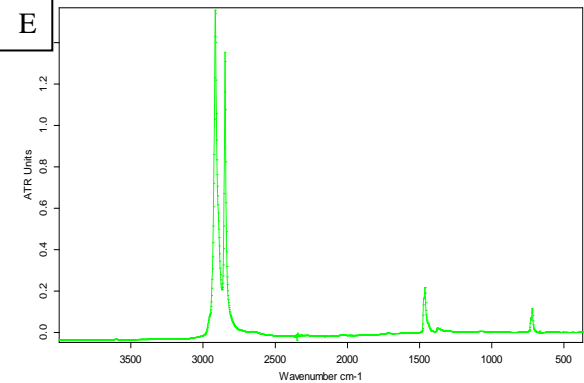
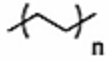
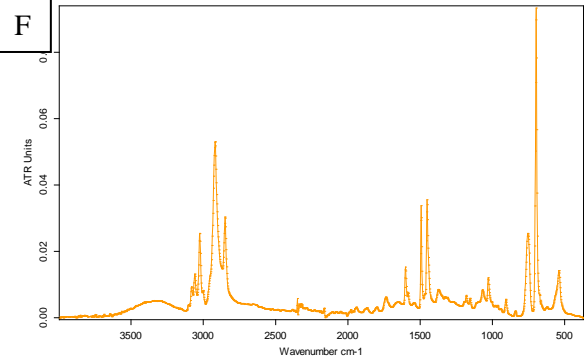
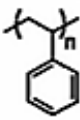
Polimer	Kemijska struktura	Valni broj (cm ⁻¹)	Vibracija	Referenca
Polietilen tereftalat (PET)		1713	C=O rastezanje	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
		1241	C-O rastezanje	
		1094	C-O rastezanje simetrična	
		720	deformacija C-H	
Polietilen visoke gustoće (HDPE)		2915	C-H rastezanje	Asensio et al., 2009; Noda et al., 2007; Nishikida and Coates, 2003
		2845	C-H rastezanje	
		1472	CH2 savijanje	
		1462	CH2 savijanje	
		730	CH2 njihanje	
Polivinil klorid (PVC)		717	CH2 njihanje	Beltran and Marcilla, 1997; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
		1427	CH2 savijanje	
		1331	CH savijanje	
		1255	CH savijanje	
		1099	C-C rastezanje	
		966	CH2 njihanje	
Polietilen niske gustoće (LDPE)		2915	C-H rastezanje	Asensio et al., 2009; Noda et al., 2007; Nishikida and Coates, 2003
		2845	C-H rastezanje	
		1467	CH2 savijanje	
		1462	CH2 savijanje	
		1377	CH2 savijanje	
		730	CH2 njihanje	
		717	CH2 njihanje	
Polipropilen (PP)		2950	C-H rastezanje	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
		2915	C-H rastezanje	
		2838	C-H rastezanje	
		1455	CH2 savijanje	
		1377	CH2 savijanje	
		1166	CH savijanje, CH3 njihanje	
			C-C rastezanje	
		997	CH2 njihanje, CH3 savijanje	
			CH savijanje	
		972	CH2 njihanje, C-C rastezanje	
		840	CH2 njihanje, C-CH3 rastezanje	
		808	CH2 njihanje, C-C rastezanje, C-CH rastezanje	
Polistiren (PS)		3024	Aromatsko C-H i	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
		2847	C-H rastezanje	
		1601	Rastezanje aromatskog prstena	
		1492	Rastezanje aromatskog prstena	
		1451	CH2 savijanje	
		1027	Aromatsko CH savijanje	
		694	Aromatsko CH savijanje izvan ravnine	
537	Savijanje aromatskog prstena izvan ravnine			

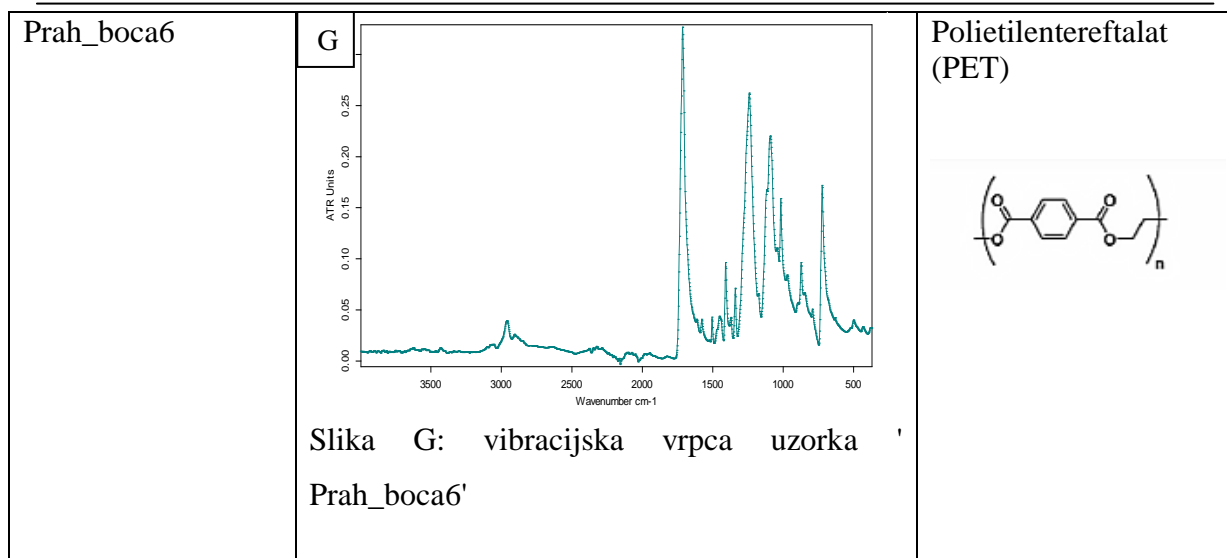
Slika 32. Prikaz važnih vibracija molekula za najčešće plastike (prilagođeno prema JUNG i sur., 2018)

Usporedbom vibracijskih vrpci makroplastike prema literaturi JUNG i sur. (2018.) određene su vrste polimera pojedinih uzoraka (Tablica 5). Uzorci 'Plava_slamka2' i 'Bijela_mrezica3' određeni su kao polipropilen, uzorci 'Bijeli_najlon4', 'Prah_krema5' i 'Poklopac_13' određeni su kao polietilen, uzorak 'Stiropor_2' određen je kao polistiren i uzorak 'Prah_boca6' određen je kao polietilentereftalat.

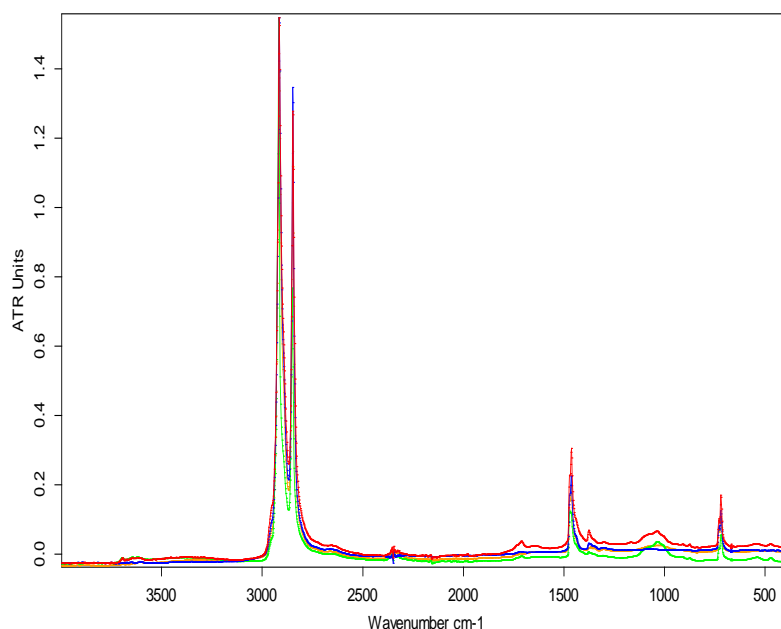
Tablica 5. Vibracijske vrpce pojedinih polimera

IME UZORKA	VIBRACIJSKE VRPCE	VRSTA POLIMERA
Plava_slamka2	<p data-bbox="496 293 534 347">A</p>  <p data-bbox="496 660 1077 750">Slika A: vibracijska vrpca uzorka 'Plava_slamka2'</p>	<p data-bbox="1118 293 1433 336">Polipropilen (PP)</p> 
Bijela_mrezica3	<p data-bbox="496 808 534 862">B</p>  <p data-bbox="496 1131 1077 1220">Slika B: vibracijska vrpca uzorka 'Bijela_mrezica3'</p>	<p data-bbox="1118 808 1433 851">Polipropilen (PP)</p> 
Bijeli_najlon4	<p data-bbox="496 1279 534 1332">C</p>  <p data-bbox="496 1612 1077 1702">Slika C: vibracijska vrpca uzorka 'Bijeli_najlon4'</p>	<p data-bbox="1118 1279 1433 1321">Polietilen</p> 

Prah_krema5	<p data-bbox="496 185 544 230">D</p>  <p data-bbox="496 533 1098 622">Slika D: vibracijska vrpca uzorka 'Prah_krema5'</p>	Polietilen 
Poklopac_13	<p data-bbox="496 683 544 728">E</p>  <p data-bbox="496 1075 1098 1164">Slika E: vibracijska vrpca uzorka 'Poklopac_13'</p>	Polietilen 
Stiropor_2	<p data-bbox="496 1229 544 1274">F</p>  <p data-bbox="496 1599 1098 1644">Slika F: vibracijska vrpca uzorka 'Stiropor_2'</p>	Polistiren 



Usporedbom vibracijskih vrpca polimera polietilena prije tretiranja acetonom i nakon tretiranja acetonom zaključeno je da nije došlo do nikakve promjene. Na slici 33. prikazane su vibracijske vrpce uzorka polietilena 'Bijeli_najlon' (crveno-uzorak prije tretiranja acetonom i zeleno-uzorak nakon tretiranja acetonom) te vibracijske vrpce uzorka 'poklopac_13' (plavo-uzorak prije tretiranja acetonom i narančasto-uzorak nakon tretiranja acetonom).

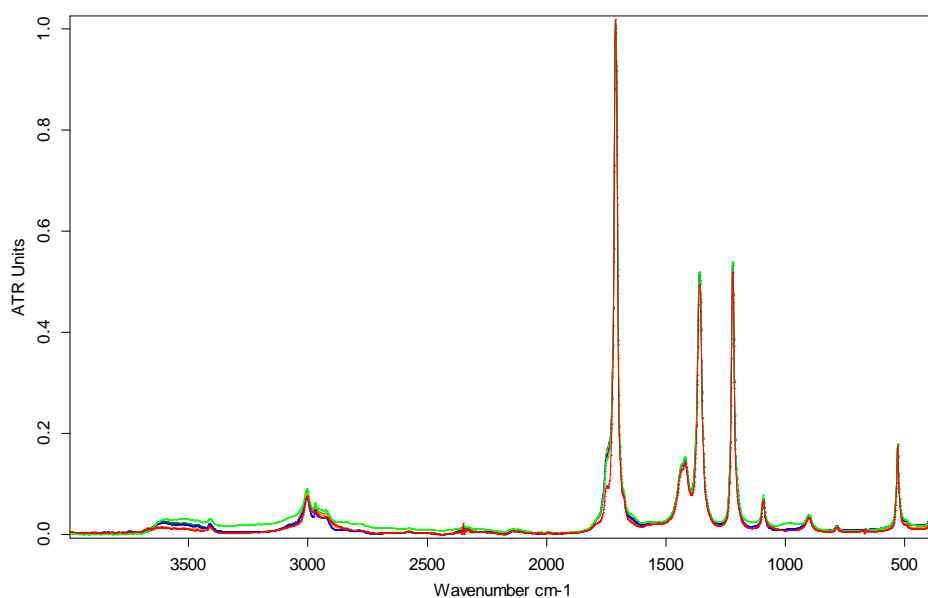


Slika 33. Uzorci sastavljeni od polimera polietilena prije i nakon tretiranja acetonom

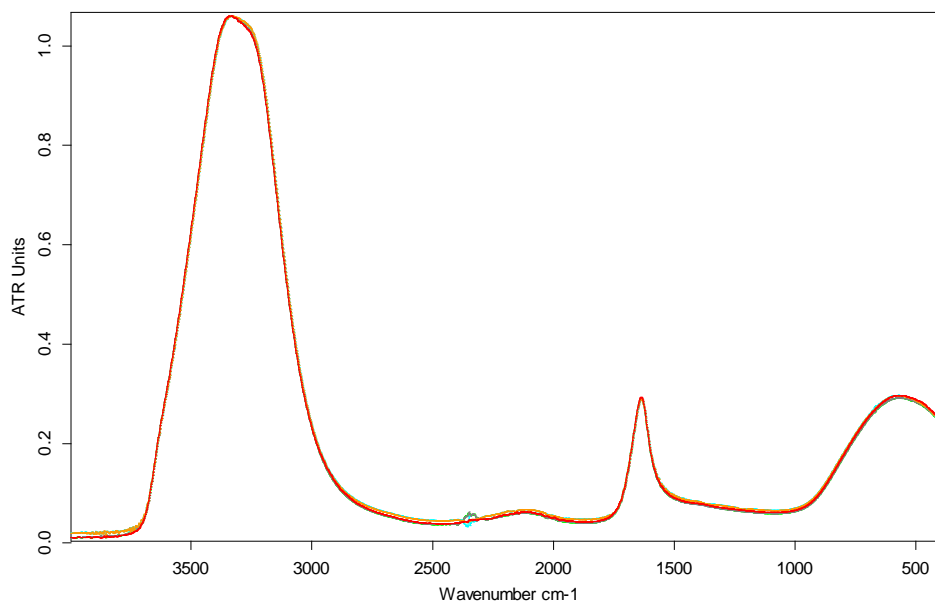
Uzorak sastavljen od polimera polietilentereftalata nije se mogao snimiti FTIR-om nakon tretiranja reagensima jer je uzorak bio smrvljen u prah (plastična boca) te se otopio u reagensima i nije ga bilo moguće izdvojiti.

Kod vibracijskih vrpca reagensa snimljenih nakon 24 sata, nije vidljiva nikakva promjena.. Reagensi su ponovno snimljeni nakon tri tjedna te ni tada nije došlo do promjene u vibracijskim vrpcama reagensa. Na slikama 34. - 37. prikazane su usporedbe vibracijskih vrpca *blankova* reagensa sa snimljenim reagensima nakon 24 sata te nakon tri tjedna. Uspoređivane su vibracijske vrpce pojedinog polimera – polipropilena, polietilena, polistirena i polietilentereftalata u svakom reagensu. Sve vrpce pojedinih reagensa se preklapaju, što znači da nije došlo do reakcije s polimerom, odnosno degradacije plastike.

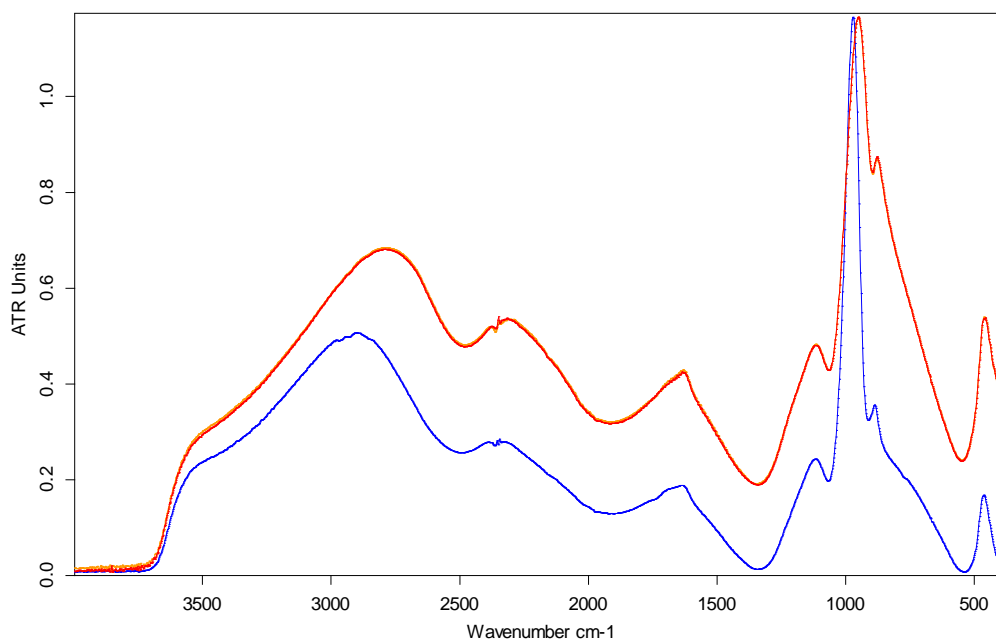
S obzirom da pridneni sedimenti uklapaju najveću količinu MP, a korišteni reagensi ne otapaju sediment, ova metoda može poboljšati točne procjene vrste, brojnosti i distribucije MP u prirodnom sedimentu.



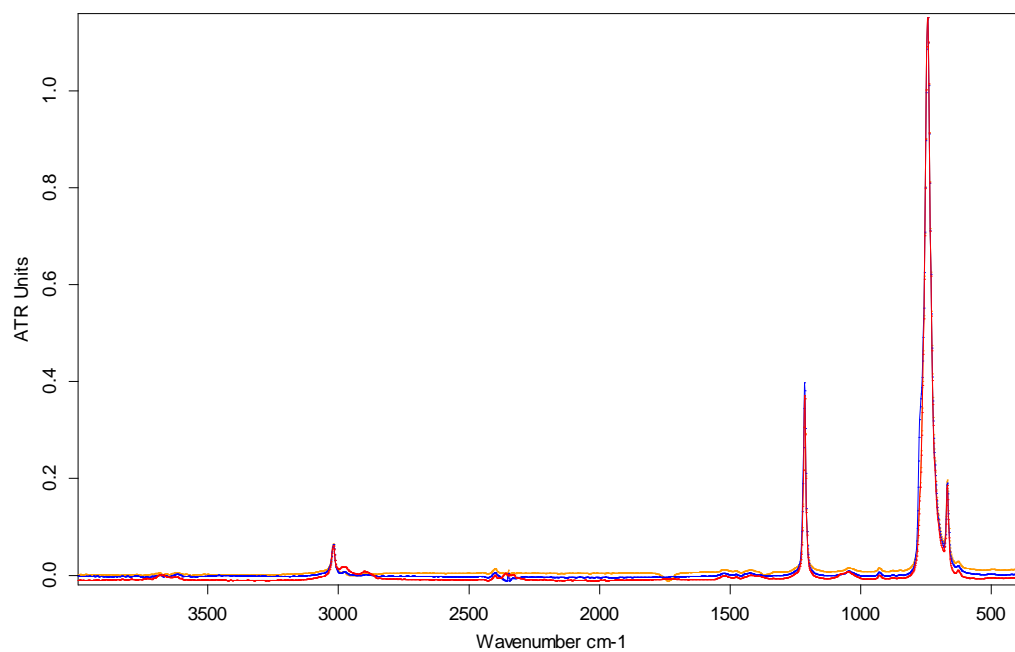
Slika 34. Usporedba *blank* uzorka acetona i uzorka acetona nakon 24 sata i nakon 3 tjedna reakcije s polipropilenom



Slika 35. Usporedba *blank* uzorka otopine kalijevog hidroksida i uzorka otopine kalijevog hidroksida nakon 24 sata i nakon 3 tjedna reakcije s polietilenom



Slika 36. Usporedba *blank* uzorka vodene otopine fosfatne kiseline i uzorka vodene otopine fosfatne kiseline nakon 24 sata i nakon 3 tjedna reakcije s polistirenom



Slika 37. Usporedba *blank* uzorka kloroforma i uzorka kloroforma nakon 24 sata i nakon 3 tjedna reakcije s polietilentereftalatom

6. Rasprava

Karakterizacija sedimenta i sedimentnog okoliša

Sedimenti uzoraka R1, R2 i R3 okarakterizirani su kao slabo šljunkoviti pijesci, a sediment uzorka R4 okarakteriziran je kao šljunkovito-muljeviti pijesak. Sedimenti uzoraka R1 i R3 su umjereno sortirani, sediment uzorka R2 je slabo sortirani, a sediment uzorka R4 je vrlo slabo sortirani. Sediment uzorka R1 ima najmanji udio praha (4,5 %) te je prema veličini zrna određen kao srednje-zrnasti, dok su sedimenti ostalih uzoraka (R2 - 5,2 % praha, R3 - 5,0 % praha i R4- 35,7 % praha) određeni kao sitno-zrnasti. Dno Riječkog zaljeva prekriveno je sitno-zrnastim sedimentom, što se podudara s literaturom JURAČIĆ i sur. (1999), a to je odraz dubine taložnog okoliša i relativne zaštićenosti. Pijesci analizirani u ovom radu svojom krupnoćom odudaraju od muljevitog sedimenta zaljeva, a to se pripisuje blizini obale i blizini nekadašnjeg i današnjeg riječnog ušća. Umjereno sortirani sedimenti uzoraka R1 i R3 imaju manji postotak šljunka od ostala dva uzorka, zbog čega se bolje sortiraju u vodenom okolišu. Sediment uzorka R4 vrlo je slabo sortirani ne samo zbog većeg udjela šljunka, nego i zbog velikog udjela praha. Biološki proces miješanja sedimenta (bioturbacija) vrlo je vjerojatno odgovoran za formaciju miješanog (sitno- i krupno-zrnastog) sedimenta (JURAČIĆ i sur., 1999), kao što je slučaj kod uzorka R4. Koeficijent asimetrije je pozitivan kod uzoraka R1 i R4, što upućuje na fluvijalne i eolske sedimente, a negativan je kod uzoraka R2 i R3, što upućuje na sedimente plaža, a to odgovara i njihovim lokacijama - uzorci R1 i R4 sakupljeni su s lokacija koje su u blizini rijeke Rječine, dok su uzorci R2 i R3 sakupljeni s lokacija u blizini plaže Ploče. Sedimenti uzoraka R1 i R2 prema udjelu karbonata određeni su kao jako karbonatni, a sedimenti uzoraka R3 i R4 određeni su kao srednje karbonatni. Prema JURAČIĆ i PRAVDIĆ (1981.), karbonatna frakcija u sedimentima postupno se povećava sa 16 % na sjevernom djelu na 44 % na južnom dijelu Riječkog zaljeva. Sediment uzorka R3, koji je sakupljen s najsjevernije točke uzorkovanja, ima najmanji udio karbonatne komponente (16,1 %), dok sediment uzorka R1, koji je sakupljen s najjužnije točke uzorkovanja, ima najveći udio karbonatne komponente (36,3%). Prema tome, analizirani sediment odgovara postojećim rezultatima. Mineralni sastav kod svih uzoraka je ujednačen. Prema rezultatima mineraloške analize, ali i prema dostupnoj literaturi, najdominantniji mineral u svim uzorcima je kvarc s udjelom većim od 25 % (JURAČIĆ i sur, 1999.) Oko ušća rijeke Rječine, u površinskom pješčanom sedimentu frakcija kvarca nalazi se u rasponu 75-90 % (BENAC, 1994). Nakon kvarca slijede magnezijski kalcit ili kalcit, zatim klorit, a

pristuni su dolomit, i kod uzorka R4 aragonit. Prema JURAČIĆ i sur (1999.) udio magnezijskog kalcita ili kalcita u sedimentu je više od 25 %, udio klorita je 5-15 %, a u u tragovima se mogu naći i dolomit te aragonit s udjelom manjim od 5 %. Pješčane čestice u kvarnerskim pridnenim sedimentima su biogenog podrijetla (kalcit, Mg-kalcit, aragonitne ljušturice, skeleti i njihovi fragmenti) (JURAČIĆ i sur, 1999). Analizirani sediment svojim mineralnim sastavom potvrđuje prethodna istraživanja i u skladu je s taložnim okolišem u blizini donosa materijala rijekom.

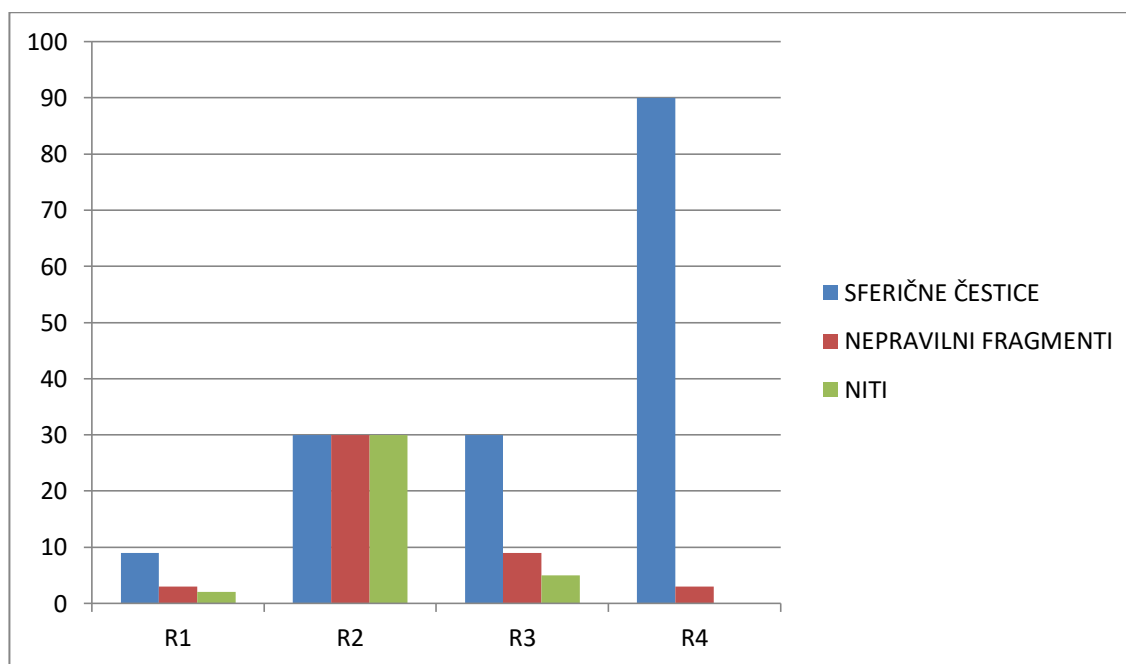
Opterećenje uzorkovanog sedimenta plastikom:

U svakom od uzoraka, u svakoj frakciji pronađene su mikroplastične čestice. Masa MP čestica nije mogla biti određena zbog kućica puževa i foraminifera koje su se izdvojile prilikom floatacije. Kućice foraminifera zbog otvorenog volumena, odnosno zbog prisutnosti zraka u šupljinama mogu imati prividno manju gustoću te se zbog toga izdvajaju iz sedimenta zajedno s mikroplastičnim česticama. Izdvajanje karbonatih kućica floatacijom može se izbjeći otapanjem karbonata u uzorku sedimenta.

Brojnost MP čestica određena je vizualno te je kod uzorka R2 primjećena najveća raznolikost oblika i boja kod čestica te najveći broj čestica, dok su kod uzorka R3 izmjerene najveće dimenzije fragmenta. Dominantni tip čestica prema obliku su sferične čestice, zatim nepravilni fragmenti te niti, koje su pronađene kod svih uzoraka, osim kod uzorka R4. Nepravilni fragmenti su tamno obojeni, većinom crne boje, sferične čestice su crne i smeđe boje, a niti su plave, crvene i crne boje. Niti su indikatori kanalizacijskog podrijetla MP čestica i sintetskih materijala te tekstilne industrije (BROWNE i sur, 2011). Isti autori također su zaključili da se pranjem jednog komada odjeće u okoliš ispušta do 1900 komadića vlakana, a MP čestice tog oblika u sedimentu česte su u blizini naseljenih područja. Čestice raznih oblika te brojni fragmenti mogu se povezati s procesom fragmentacije većih komada plastike (ALOMAR, 2016).

Masa sedimenta kod uzoraka R1, R2 i R3 bila je jednaka, odnosno 150 grama, dok je masa sedimenta uzorka R4 iznosila 30 grama. Normalizacijom rezultata uzorka R4, može se napraviti usporedba sa ostalim rezultatima, što je prikazano na slici 38.

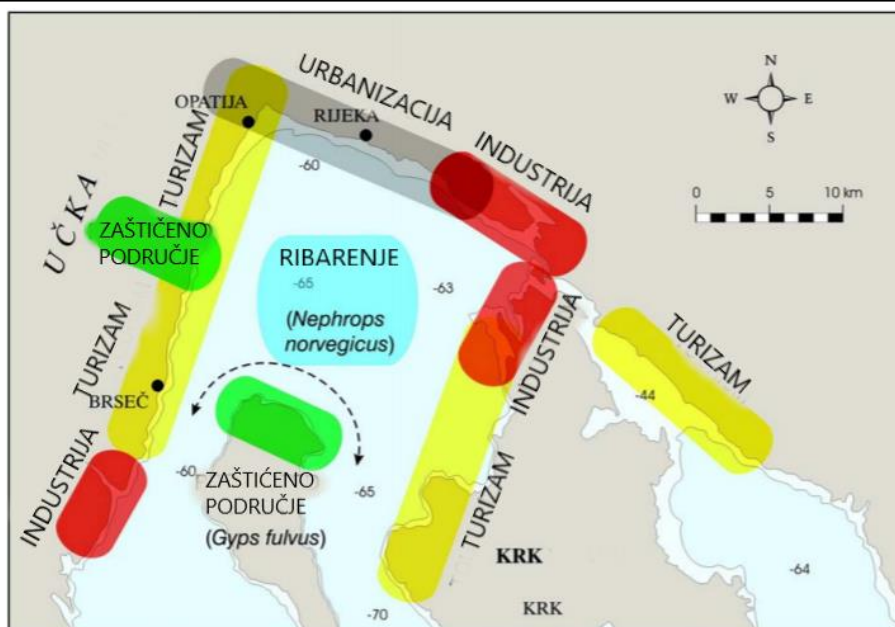
Prema Internetskom izvoru 9 akvatični sustav Riječkog zaljeva ponaša se kao zatvoreni sustav zbog spore izmjene vodenih masa te je uz Ploče i deltu Neretve određen kao mediteranski "hotspot". "Hotspot" je definiran kao područje s koncentracijom od 102 000 čestica/m³ u vodi (NOREN i NAUSTVOLL, 2010) i koncentracijom od 621 000 čestica/kg u sedimentu (LIEBZEIT i DUBAISH, 2012)



Slika 38. Prikaz broja MP čestica prema obliku

Povezanost lokacije uzorkovanja, dubine i brojnosti čestica mikroplastike:

Bentičko zagađenje koncentrira se oko obalnih, lučkih gradova te ušća rijeka. Prema vizualno procijenjenoj količini materijala, najviše mikroplastičnih čestica određeno je u uzorku R2 (lokacija ušće rijeke Rječine, dubina 5 m), a najmanje mikroplastičnih čestica određeno je u uzorku R1 (lokacija ušće rijeke Rječine, dubina 1,3 m). Lokacija uzorkovanja sedimenta R4 najbliža je gradu Rijeci i očekivano je najveće zagađenje MP česticama u tom uzorku. U 30 grama sedimenta uzorka R4 ima više MP nego u 150 grama uzorka R1. Gustoća zagađenja je veća u dubljim vodama uz rub kontinentnog šelfa nego u plitkim, obalnim vodama zbog smanjenih pridonjenih struja u priobalju (BARNES i sur., 2009). S obzirom da mikroplastičnim česticama nije bilo moguće odrediti sastav, čestice se prema specifičnosti sastava ne mogu direktno povezati s lokacijama uzorkovanja, s obzirom na njihovu funkciju. Također, zagađenju pridonose i meteorološki fenomeni, u ovom slučaju padaline. Prema podacima DHMZ, godišnja količina padalina za 2020. godinu u gradu Rijeci iznosila je 1427,4 mm. Područje Kvarnera jako je orijentirano prema turizmu te su neizbježna masovna onečišćenja plaža ljudskom aktivnošću. Na slici 39. prikazano je kako je u malenom području zbijeno mnogo sukobljenih aktivnosti, kao što su industrija, turizam, urbanizacija, ribolov i ostale lučke aktivnosti te brodarenje. Uz navedeno, u bitnom dijelu onečišćenja sudjeluje i rijeka Rječina koja svojim tokom donosi otpadne tvari u more Riječkog zaljeva.



Slika 39. Područje Riječkog zaljeva s prikazom sukobljenih i preklapajućih interesa u korištenju obalnog područja (prilagođeno prema JURAČIĆ i sur, 2009.)

Ocjena metoda korištenih za analizu plastike:

Metoda separacije mikroplastike iz sedimenta na temelju gustoće, pomoću tekućine SPT-a pokazala se kao vrlo pogodna metoda. Čestice mikroplastike su jednostavno i uspješno izdvojene iz sedimenta. Određivanje vrste polimera pomoću ATR moda snimanja na FTIR-u pokazalo se kao pogodna metoda za određivanje vrsta plastike. Analiziranim uzorcima makroplastike određena je vrsta, čija je točnost potvrđena literaturom. Nedostatak ove metode je nemogućnost primjene kod sitnijih čestica, zbog čega se mikroplastika iz sedimenta nije mogla snimiti te nije bilo moguće odrediti vrstu polimera mikroplastičnih čestica.

Tretiranje različitih vrsta plastike u svrhu degradacije određenim reagensima nije se pokazalo kao uspješna metoda. Tretirane vrste plastike (polietilen, polipropilen, polistiren i polietilentereftalat) nisu pokazale nikakvu promjenu, odnosno degradaciju. Prema CHAMAS i sur., (2020.) degradacija polimera uključuje depolimerizaciju, kemijske modifikacije, alteraciju fizičkih svojstva te gubitak mase kod plastike, a stopa degradacije ovisi o temperaturi kojoj je polimer izložen te vremenu izloženosti. Uzorci su vagani prije i nakon tretiranja reagensima te nije došlo do promjene u masi. Također, kod vibracijskih vrpca na slikama 34.-37. prikazane su usporedbe vibracijskih vrpca *blankova* reagensa sa snimljenim reagensima nakon 24 sata te nakon tri tjedna. Sve vrpce pojedinih reagensa se preklapaju, što znači da nije došlo do reakcije s polimerom, odnosno degradacije plastike.

Prema literaturi navedenoj kod svakog reagensa, degradacija polimera moguća je uz djelovanje UV radijacije ili procesom pirolize (uvjeti povišene temperature i odsutnosti kisika). Također, kao bolji izbor reagensa pokazali su se superkritični fluidi. Superkritični fluid je tvar koja može biti u tekućem ili plinovitom stanju, a koristi se u stanju iznad kritične temperature i tlaka, kada plinovi i tekućine mogu koegzistirati (KING i SRINIVAS, 2009).

7. Zaključci

Istraživanjem provedenim na uzorcima sedimenta iz Riječkog zaljeva te eksperimentom degradacije plastike reagensima dobiveni su rezultati na temelju kojih su doneseni sljedeći zaključci:

- Analizirani sediment određen je kao tipični kvarnerski sediment Riječkog zaljeva
- Nakon analize na lupi, vizualno je ustanovljeno zagađenje mikroplastičnim materijalom na području Riječkog zaljeva
- Mikroplastičnim česticama nije bilo moguće odrediti sastav te se MP prema specifičnosti sastava ne može povezati s lokacijama, s obzirom na njihovu funkciju
- Uočeno je kako prema obliku nisu sve lokacije uniformne, na različitim lokacijama prevladavaju različiti oblici MP (sferične čestice, nepravilni fragmenti i niti)
- Nepravilni fragmenti su dominantno tamno obojeni (crne boje), sferične čestice su crne i smeđe boje, a niti su plave, crvene i crne boje
- MP čestice izdvojene iz sedimenta premalih su dimenzija za snimanje FTIR-om te nije određena vrsta polimera tih čestica
- Provedenim eksperimentom utvrđeno je da ni jedna vrsta polimera snimane plastike nije pokazala degradaciju-strukturnu promjenu
- Ni jedan od testiranih reagensa, pri standardnim uvjetima, nije pogodan za degradaciju plastike

8. Literatura

- AL-AZZAWI, M.S.M., KEFER, S., WEIßER, J., REICHEL, J., SCHWALLER, C., GLAS, K., KNOOP, O., JORG, E.D. (2020): Validation of sample preparation methods for microplastic analysis in wastewater matrices- reproducibility and standardization
- ALOMAR, C., ESTARELLAS, F., DEUDERO, S. (2016): Microplastics in the Mediterranean Sea: deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. *Marine Environmental Research*, 115, 1–10
- ANDRADY, A.L. (2011): Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 1596-1605
- AVIO, C.G., GORBI, S., REGOLI, F. (2017): Plastics and microplastics in the oceans: from emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research*. 128, 2–11
- BARNES, D.K.A. (2005): Remote Islands Reveal Rapid Rise of Southern Hemisphere Sea Debris. *Scientific World Journal*, 5, 915-921
- BARNES, D.K. A., GALGANI, F., THOMPSON, R. C., BARLAZ, M. (2009): Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1985–1998.
- BENAC, C., ARBANAS, Ž., JARDAS, B. (1992): Morphogenesis and evolution of the river mouths in the Kvarner area.- *Proceedings of International Symposium: Geomorphology and Sea*, Mali Lošinj, 37-45, Zagreb
- BENAC, C. (1994): Inženjerskogeološke osobitosti obalnog pojasa i podmorja Riječkog zaljeva. *Doktorski rad (neobjavljeno)*, University of Zagreb, 152
- BENAC, C. , JURAČIĆ, M. (1998): Geomorphological indicators of the sea level changes during Upper Pleistocene (Wurm) and Holocene in the Kvarner region (NE Adriatic Sea). *Acta Geographica Croatica*, 33(1), 27–45
- BENAC, C., JURAČIĆ, M., BAKRAN-PETRICIOLI, T. (2004): Submerged tidal notches in the Rijeka Bay NE Adriatic Sea: indicators of relative sea-level change and of recent tectonic movements. *Marine Geology*, 212(1–4), 21–33
- BENAC, C, JURAČIĆ, M., BLAŠKOVIĆ, I. (2008): Tidal notches in Vinodol Channel and Bakar Bay, NE Adriatic Sea: indicators of recent tectonics. *Marine Geology*, 248(3–4), 151–160
- BLAŠKOVIĆ, A., FASTELLI, P., ČIŽMEK, H., GUERRANTI, C., RENZI, M. (2016): Plastic litter in sediments from the Croatian marine protected area of the natural park of Telašćica bay (Adriatic Sea). *Marine Pollution Bulletin*, 114(1), 583-586

- BLOTT, S. J., PYE, K. (2001): GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 1237-1248
- BOGACKA, M., CZOP, M., GAN, K., SADOWSKA, K. (2014): Studying the impact of benzene, chloroform and xylene on the decomposition of plastic, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 16, 59-68
- 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
- BROWNE, M. A., CRUMP, P., NIVEN, S. J., TEUTEN, E., TONKIN, A., GALLOWAY, T. S., THOMPSON, R. C., (2011): Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks, *Environmental Science and Technology*, 45, 9175-9179.
- CHAMAS, A., MOON, H., ZHENG, J., QIU, Y., TABASSUM, T., JANG, J.H., ABU-OMAR, M., SCOTT, S.L., SUH, S. (2020): Degradation rates of plastics in the environment, *ACS Sustainable Chemistry&Engineering*, 8,9, 3494-3511, *Water* 12(9), 2445
- CRNJAKOVIĆ, M., BABIĆ, LJ., ZUPANIĆ, J. (1998): Održivost plaža hrvatske obale Jadrana: sediment kao glavni factor : ARKO-PIJEVAC, M., KOVAČIĆ M., CRNKOVIĆ, D. (eds.): *Prirodoslovna istraživanja riječkog područja. Prirodoslovna biblioteka*, 1, *Prirodoslovni muzej Rijeka*, 333-338
- ČULIN, J., BIELIĆ, T. (2016): Plastic pollution from ships. *Pomorski zbornik*, 51, 57-66
- DEHAUT, A., CASSONE, A.,-L., FRÉRE, L., HERMABESSIERE, L., HIMBER, C., RINNERT, E., RIVIÉRE, G., LAMBERT., C., SOUDANT, P., HUVET, A. (2016): Microplastics in sea food: benchmark protocol for their extraction and characterization, *Environmental Pollution*, 2015, 223-233
- DERRAIK, J.G.B. (2002): The pollution of the marine environment by plastic debris. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 842-852
- EERKES-MEDRANO, D., THOMPSON, R.C., ALDRIGE, D.C. (2015): Microplastic in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritization of research needs. *Water Research* 75, 63–82
- ENDO, S., TAKIZAWA, R., OKUDA, K., TAKADA, H., CHIBA, K., KANEHIRO, H., OGI, H., YAMASHITA, R., DATE, T. (2005) : Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 1103-1114
- ESTÉVEZ, J., VILANOVA, E. (2014): Chloroform. *Encyclopedia of Toxicology*, 885–890

- FAIRBRIDGE, R.W. (1968): *The Encyclopedia of Geomorphology*. Van Nostrand Reinhold, New York, 325–329
- FENDALL, L.S., SEWELL, M.A. (2009): Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1225–1228
- FINKL, C.W. (2004): Coastal classification: systematic approaches to consider in the development of a comprehensive scheme. *Journal of Coastal Research*, 20, 166–213
- FRIAS, J.P.G.L., SOBRAL, P., FERREIRA, M.A. (2010): Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. *Marine Pollution Bulletin* 60, 1988–1992
- GILLIBERT i sur. (2019.): Raman Tweezers for Small Microplastics and Nanoplastics Identification in Seawater, *Environmental Science and Technology*, 53(15)
- HARRISON, J. P., OJEDA, J. J., ROMERO-GONZALEZ, M. E. (2012): The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. *Science of the Total Environment*, 416, 455–463
- 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 and Technology*, 46, 3060–3075
- 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
- HUS, M., (1996). Primjena novih metoda u analizi kemijske strukture i sastava drveta. *Kem. ind.*, 45(11), 395–398, Zagreb
- HWANG, G.C., KIM, K.H., BAE, S.J., YI, S.C., KUMAZAWA, H. (2001): Degradation of high density polyethylene, polypropylene and their mixtures in supercritical acetone, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 18, 396-401
- JAMBECK, J.R., GEYER, R., WILCOX, C., SIEGLER, T.R., PERRYMAN, M., ANDRADY, A., NARAYAN, R., LAW, K.L. (2015): Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347, 768-771
- JUNG, M.R., HORGAN, F.D., ORSKI, S.V., RODRIGUEZ, V.C., BEERS, L.K., BALAZS, G.H., JONES, T.T., WORK, T.M., BRIGNAC, K.C., ROYER, S.-J., HYRENBACH, D.K., JENSEN, B.A., LYNCH, J.M. (2018): Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 127, 704-716
- JURAČIĆ, M. & PRAVDIĆ, V. (1981): Geochemical and physico-chemical studies on sediments of Rijeka Bay: The properties of sediments as depositories of pollutants. *Thalassia*

Jugoslavica, 17/3-4, 339-349

JURAČIĆ, M., CRMARIĆ, R., BENAC, C. (1998): Holocenski sedimenti i sedimentacija u Riječkom zaljevu. ARKO-PIJEVAC, M., KOVAČIĆ, M., CRNKOVIĆ, D. (eds.): Prirodoslovna istraživanja riječkog područja. Prirodoslovna biblioteka, 1, Prirodoslovni muzej Rijeka, 339-344

JURAČIĆ, M., BENAC, Č., PIKELJ, K., ILIĆ, S. (2009): Comparison of the vulnerability of limestone (karst) and siliciclastic coasts (example from the Kvarner area, NE Adriatic, Croatia), *Geomorphology* 107, 90-99

KALAPOŠ, M. P. (2014): Acetone. *Encyclopedia of Toxicology*, 36–39

KING, J.W., SRINIVAS, K. (2009): Multiple unit processing using sub- and supercritical fluids, *Journal of supercritical fluids*, 47(3), 598-610

KORBAR, T. (2009): Orogenic evolution of the External Dinarides in the NE Adriatic region: a model constrained by tectonostratigraphy of Upper Cretaceous to Paleogene carbonates. *Earth-Science Reviews*, 96(4), 296–312

KRETZ, R. (1983): Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist* 68, 277–279

KÜHN, S., VAN WERVEN, B., VAN OYEN, A., MEIJBOOM, A., BRAVO REBOLLEDO, E.L., VAN FRANEKER, J.A. (2017): The use of potassium hydroxide (KOH) solution as a suitable approach to isolate plastics ingested by marine organisms, 115, 86-90

LIEBEZEIT, G., DUBAISH, F., (2012): Microplastics in beaches of the East Frisian Islands Spiekeroog and Kachelotplate. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89, 213-217

MARŠIĆ-LUČIĆ, J., LUŠIĆ, J., TUTMAN, P., BOJANIĆ VAREZIĆ, D., ŠILJIĆ, J., PRIBUDIĆ, J. (2018): Levels of trace metals on microplastic particles in beach sediments of the island of Vis, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin*, 137, 231-236

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 and Technology*. 35, 318–324

MICROMERITICS (2002): SediGraph 5100 Particle size analysis system operator' manual, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Georgia

MISTRI, M., INFANTINI, V., SCOPONI, M., GRANATA, T., MORUZZI, L., MASSARA, F., DE DONATI, M., MUNARI, C. (2017): Small plastic debris in sediments from the Central Adriatic Sea: Types, occurrence and distribution. *Marine Pollution Bulletin*,

124(1),435-440

MOCOCHAIN, L., AUDRA, P., CLAUZON, G., BELLIER, O., BIGOT, J.Y., PARIZE, O., MONTEIL, P. (2009): The effect of river dynamics induced by the Messinian Salinity Crisis on karst landscape and caves: example of the Lower Ardeche River (mid Rhone valley). *Geomorphology*, 109(12), 46–61

MOORE, C.J. (2008): Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing, long-term threat. *Environmental Research* 108, 131–139

MOORE, C.J., REGOLI, F., ALIANI, S. (2016): The Mediterranean Plastic Soup: synthetic polymers in Mediterranean surface waters. *Sci Rep*, 6

MUNIER, B., BENDELL, L.I. (2018): Macro and micro plastics sorb and desorb metals and act as a point source of trace metals to coastal ecosystems. *Plos One*, 13(2)

NG, K.L., OBBARD, J.P. (2006): Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 52, 761–767

NORÉN, F., NAUSTVOLL, L.-J., (2010): Survey of Microscopic Anthropogenic Particles in Skagerrak. *TA. 2779*. 1-20

OH, S.C., HAN, D.I., KWAK, H., BAE, S.-Y., LEE, K.-H. (2007): Kinetics of the degradation of polystyrene in supercritical acetone, *Polymer Degradation and Stability*, 92(8), 1622-1625

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. (2001): *Introduction to spectroscopy* (3rd ed.). Australia: Thomson Learning

PEDÀ, C., CACCAMO, L., FOSSI, M.C., GAI, F., GENOVESE, L., PERDICHIZZI, A., ANDALORO, F., ROMEO, T., MARICCHIOLO, G. (2016): Intestinal alterations in European sea bass *Dicentrarchus labrax* (Linnaeus, 1758) exposed to microplastics: preliminary results. *Environmental Pollution* 212, 251–256

PERAŠ, I., DIVANOVIĆ, M., PEŠIĆ, A., JOKSIMOVIĆ, A., MARKOVIĆ, O., ĐUROVIĆ, M., MANDIĆ, M. (2017): Composition and abundance of beach litter in Montenegro (South Adriatic Sea). *Studia Marina*, 30(1), 17-27

PIKELJ, K., JURAČIĆ, M. (2013): Eastern Adriatic Coast (EAC): Geomorphology and Coastal Vulnerability of a Karstic Coast. *Journal of Coastal Research*, 29(4), 944–957

PLASTICS EUROPE (2013), *Plastics-the Facts 2013: An analysis of European latest plastics production, demand and waste data*

PRELOGOVIĆ, E., KUK, V., JAMIČIĆ, D., ALJINOVIĆ, B., MARIĆ, K. (1995): Seismotectonic activity of the area of Kvarner (in Croatian). Vlahović, I.; Velic, I., and Sparica, M. (eds.), *Proceedings of the 1st Journal of Coastal Research*, Croatian Geological

- Congress (Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Croatia), 487–490
- QUALMAN, D. (2017): Global plastics production, 1917 to 2050
- REDDY, M. S., BASHA, S., ADIMURTHY, S., RAMACHANDRAIAH, G. (2006): Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya ship-breaking yard, India. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 68(3-4), 656-660
- REDFORD, D.P., TRULLI, H.K., TRULLI, W.R. (1997): Sources of Plastic Pellets in the Aquatic Environment. *Marine Debris*, 335-343
- ROCHMAN, C.M., HOH, E., KURIBE, T., TEH, S.J. (2013): Ingested plastic transfers contaminants to fish and induces hepatic stress. *Natural Scientific Report* 3, 3263
- SPAINHOUR, C.B. (2014): Phosphoric Acid. *Encyclopedia of Toxicology*, 916-919
- STRAFELLA, P., FABI, G., DESPALATOVIC, M., CVITKOVIĆ, I., FORTIBUONI, T., GOMIERO, A., GUICCIARDI, S., MARCETA, B., RAICEVICH, S., TASSETTI, A.N., SPAGNOLO, A., SCARCELLA, G. (2019): Assessment of seabed litter in the Northern and Central Adriatic Sea (Mediterranean) over six years. *Marine Pollution Bulletin*, 141, 24-35
- SUARIA, G., AVIO, C.G. MINEO, A., LATTIN, G.L., MAGALDI, M.G., BELMONTE, G., WESCH, C., BREDIMUS, K., PAULUS, M., KLEIN, R. (2016): Towards the suitable monitoring of ingestion of microplastics by marine biota: A review. *Environmental Pollution*, 218, 1200-1208
- SURIĆ, M., JURAČIĆ, M., HORVATINČIĆ, N., KRAJCAR BRONIĆ, I., (2005): Late Pleistocene-Holocene sea-level rise and the pattern of coastal karst inundation: records from submerged speleothems along the eastern Adriatic coast (Croatia). *Marine Geology*, 214(1–3), 163–175
- ŠIKIČ, D., POLŠAK, A., MAGAŠ, B.(1963): Osnovna geološka karta, list Labin, Institut za geološka istraživanja Zagreb
- ŠIKIČ, D., POLŠAK, A., MAGAŠ, B.(1963): Tumač za list Labin, Institut za geološka istraživanja Zagreb
- ŠIKIČ, D., PLENIČAR, M., ŠPARICA, M. (1967): Osnovna geološka karta, list Ilirska Bistrica, Institut za geološka istraživanja Zagreb
- ŠIKIČ, D., PLENIČAR, M., ŠPARICA, M. (1967): Tumač za list Ilirska Bistrica, Institut za geološka istraživanja Zagreb
- 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, 838.
- TURNER, A., HOLMES, L.A. (2015): Adsorption of trace metals by microplastic pellets in

- fresh water. *Environmental Chemistry*, 12(5), 600-610
- TUTMAN, P. (2017): Projekt DeFishGear – sustav gospodarenja otpadom iz mora u Jadransko – jonskoj regiji, ADRIATIC 2017 - Zaštita Jadranskog mora od onečišćenja s brodova
- VIANELLO, A., BOLDRIN, A., GUERRIERO, P., MOSCHINO, V., RELL, R., STURARO, A., DA ROS, L. (2013): Pressures, stresses, shocks and trends in estuarine ecosystems. Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: first observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 130, 54–61.
- VLACHOGIANNI, T., FORTIBUONI, T., RONCHI, F., ZERI, C., MAZZIOTI, C., TUTMAN, P., BOJANIĆ VAREZIĆ, D., PALATINUS, A., TRDAN, Š., PETERLIN, M., MANDIĆ, M., MARKOVIĆ, O., PRVAN, M., KABERI, H., PREVENIOS, M., KOLITARI, J., KROQI, G., FUSCO, M., KALAMPOKIS, E., SCOULLOS, M. (2018): Marine litter on the beaches of the Adriatic and Ionian Seas: An assessment of their abundance, composition and sources. *Marine Pollution Bulletin*, 131, 745-756
- VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIĆ, I., MATIČEC, D. (2002): The karst Dinarides are composed of relics of a single Mesozoic platform: facts and consequences. *Geologia Croatica*, 55(2), 171–183.
- VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIĆ, I., MATIČEC, D. (2005): Evolution of the Adriatic carbonate platform: palaeogeography, main events and depositional dynamics. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 220(34), 333–360
- VON RICHTHOFEN, F. (1886): *Führer für Forschungreisende*. Jänecke, Hannover. 734
- WRIGHT, S.L., THOMPSON, R.C., GALLOWAY, T.S. (2013): The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environmental Pollution*, 178, 483–492
- ZHU, X. (1997): Effects of acids on thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, *Polymer Degradation and Stability*, 57(2), 163-173

8.1. INTERNETSKI IZVORI:

Internetski izvor 1

<https://marine.copernicus.eu/services/plastic-pollution/sources-marine-plastic-pollution>

Internetski izvor 2

<https://chemicalsinourlife.echa.europa.eu/hr/chemicals-in-plastic-products>

Internetski izvor 3

<https://proleksis.lzmk.hr/33376/>

Internetski izvor 4

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Acetone-structural.png>

Internetski izvor 5

<https://www.vynova-group.com/products/potassium-derivatives/potassium-hydroxide-solution>

Internetski izvor 6

<https://www.sciencephoto.com/media/780337/view>

Internetski izvor 7

<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5977.html>

Internetski izvor 8

<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.97036.html>

Internetski izvor 9

https://wwfeu.awsassets.panda.org/downloads/05062019_wwf_croatia_guidebook.pdf

9. Popis slika u tekstu:

Slika 1. Globalna proizvodnja plastike, 1917. Do 2017. (prilagođeno prema QUALMAN,D., 2017)

Slika 2. Oceanski vrtlozi (prilagođeno prema JAMBECK i sur., 2015)

Slika 3. Podjela plastike prema veličini (prilagođeno prema GILLIBERT i sur., 2019)

Slika 4. Geografski položaj Riječkog zaljeva (Internetski izvor 2)

Slika 5. Geološka građa područja grada Rijeke (prilagođeno prema ŠIKIĆ i sur., 1963. te ŠIKIĆ i sur.,1967)

Slika 6. Lokacija Riječki zaljev s označenim mjestima uzimanja uzoraka

a) Lokacija uzorkovanja uzoraka R1 i R2

b) Lokacija uzorkovanja uzork R3

c) Lokacija uzorkovanja uzorka R4

Slika 7. Sustav sita tijekom mokrog sijanja

Slika 8. Sedigraf za vrijeme analize

Slika 9. Filtracija sedimenta nakon tretiranja vodikovim peroksidom

Slika 10. Scheiblerova aparatura za kalcimetriju

Slika 11. Uzorci pripremljeni za faznu analizu

Slika 12. Mjerenje gustoće otopine areometrom

Slika 13. Tensor 27 spektrometar

Slika 14. Snimanje hlapljivih otopina

Slika 15. Strukturna formula acetona (Internetski izvor 3)

Slika 16. Kalijev hidroskid u obliku granula (Internetski izvor 5)

Slika 17. Strukturna formula kloroforma (Internetski izvor 6)

Slika 18. Strukturna formula fosforne kiseline (Internetski izvor 7)

Slika 19. Položaj uzorka R1 na trokomponentnom dijagramu

Slika 20. Krivulja učestalosti za uzorak R1

Slika 21. Položaj uzorka R2 na trokomponentnom dijagramu

Slika 22. Krivulja učestalosti za uzorak R2

Slika 23. Položaj uzorka R3 na trokomponentnom dijagramu

Slika 24. Krivulja učestalosti za uzorak R3

Slika 25. Položaj uzorka R4 na trokomponentnom dijagramu

Slika 26. Krivulja učestalosti za uzorak R4

Slika 27. Mineralni sastav uzorka R1

Slika 28. Mineralni sastav uzorka R2

Slika 29. Mineralni sastav uzorka R3

Slika 30. Mineralni sastav uzorka R4

Slika 31. Makroplastika korištena za analizu

Slika 32. Prikaz važnih vibracija molekula za najčešće plastike (prilagođeno prema JUNG i sur., 2018)

Slika 33. Uzorci sastavljeni od polimera polietilena prije i nakon tretiranja acetonom

Slika 34. Usporedba *blank* uzorka acetona i uzoraka acetona nakon 24 sata i nakon 3 tjedna reakcije s polipropilenom

Slika 35. Usporedba *blank* uzorka otopine kalijevog hidroksida i uzoraka otopine kalijevog hidroksida nakon 24 sata i nakon 3 tjedna reakcije s polietilenom

Slika 36. Usporedba *blank* uzorka vodene otopine fosfatne kiseline i uzoraka vodene otopine fosfatne kiseline nakon 24 sata i nakon 3 tjedna reakcije s polistirenom

Slika 37. Usporedba *blank* uzorka kloroforma i uzoraka kloroforma nakon 24 sata i nakon 3 tjedna reakcije s polietilentereftalatom

Slika 38. Prikaz broja MP čestica prema obliku

Slika 39. Područje Riječkog zaljeva s prikazom sukobljenih i preklapajućih interesa u korištenju obalnog područja (prilagođeno prema JURAČIĆ i sur, 2009.)

Slika A: vibracijska vrpca uzorka 'Plava_slamka2'

Slika B: vibracijska vrpca uzorka 'Bijela_mrezica3'

Slika C: vibracijska vrpca uzorka 'Bijeli_najlon4'

Slika D: vibracijska vrpca uzorka 'Prah_krema5'

Slika E: vibracijska vrpca uzorka 'Poklopac_13'

Slika F: vibracijska vrpca uzorka 'Stiropor_2'

Slika G: vibracijska vrpca uzorka 'Prah_boca6'

10. Popis tablica u tekstu:

Tablica 1. Masa frakcija svakog uzorka

Tablica 2. Parametri veličine čestica

Tablica 3. Prikaz masenog udjela, odnosno zastupljenosti karbonata u svakom uzorku

Tablica 4. Mineralni sastav svakog uzorka

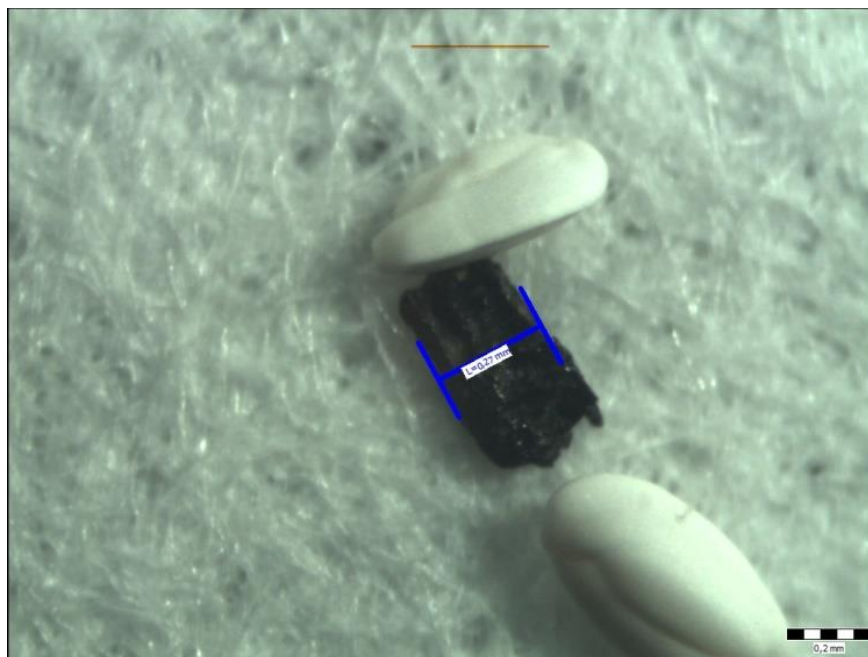
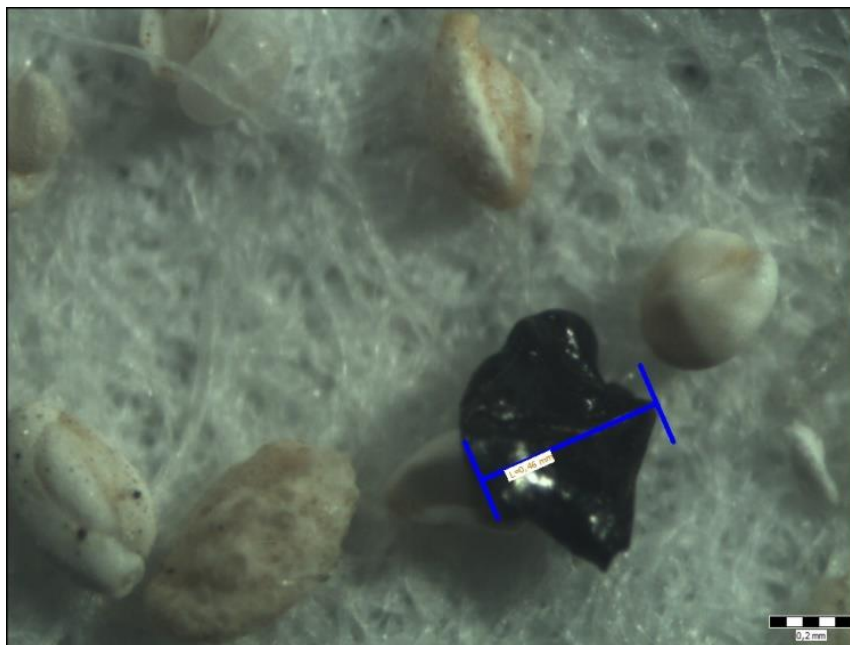
Tablica 5. Vibracijske vrpce pojedinih polimera

Tablica 6. Prikaz broja MP čestica prema obliku

Slika I. Ukupni materijal izdvojen iz uzorka sedimenta R3, frakcija 0,25-0,5

Slika II. Ukupni materijal izdvojen iz uzorka sedimenta R3, frakcija 0,25-0,5

TABLA 1



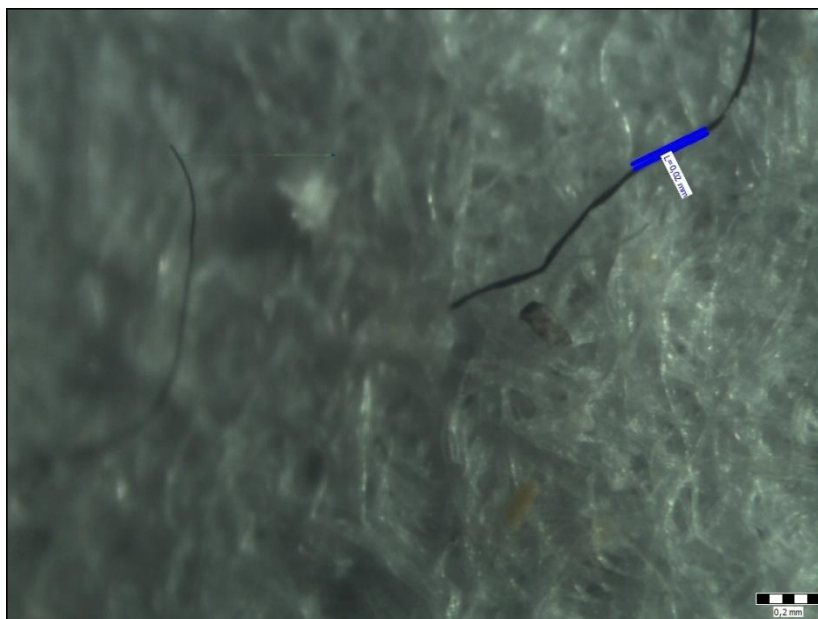
Slika III. Ukupni materijal izdvojen iz uzorka sedimenta R3, frakcija 0,5-1

Slika IV. Ukupni materijal izdvojen iz uzorka sedimenta R2, frakcija 1-2



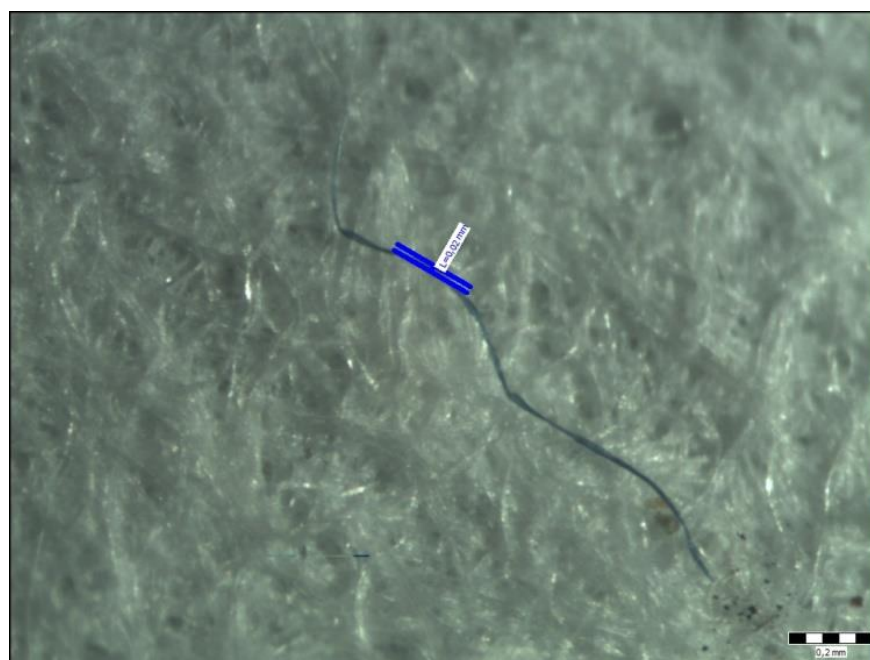
Slika V. Ukupni materijal izdvojen iz uzorka sedimenta R3, frakcija 0,063-0,125

Slika VI. Ukupni materijal izdvojen iz uzorka sedimenta R1 bulk



Slika VII. Ukupni materijal izdvojen iz uzorka sedimenta R2, frakcija 0,125-0,25

Slika VIII. Ukupni materijal izdvojen iz uzorka sedimenta R3, frakcija 0,063-0,125



Slika IX. Ukupni materijal izdvojen iz uzorka sedimenta R3, frakcija 1-2

