

Opterećenje rijeke Save plastikom

Čačić, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:217:290118>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Valentina Čačić

OPTEREĆENJE RIJEKE SAVE PLASTIKOM

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Valentina Čačić

OPTEREĆENJE RIJEKE SAVE PLASTIKOM

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

Mentor:
Doc. dr. sc. Hana Fajković
Komentor:
Izv. prof. dr. sc. Ivana Buj

Zagreb, 2022.

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, Valentina Čačić, student/ica Prirodoslovno-matematičkog
fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na adresi
Donji Hruševac 22, 10413 Kravarsko, OIB 31026085482,
JMBAG 0068224170, ovim putem izjavljujem pod materijalnom i kaznenom
odgovornošću da je moj završni/diplomski/doktorski rad pod naslovom:
Opterećenje rijeke Save plastikom

, isključivo moje autorsko djelo, koje je u
potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu.

U Zagrebu, 02.01.2022.



Potpis

Zahvale

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Hani Fajković na ideji za temu diplomskog rada, na mentorstvu, brojnim savjetima, utrošenom vremenu, podršci, strpljenju, razumijevanju, ljubaznosti, a posebice na velikoj požrtvornosti i susretljivosti u teškim okolnostima tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se komentorici izv. prof. dr. sc. Ivani Buj na savjetima, susretljivosti i pomoći pri završnim koracima izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem se asistentici mag. ing. geol. Lauri Huljek na svakom odgovoru, asistenciji i uputi te strpljenju prilikom izrade rada.

Zahvaljujem se cijeloj svojoj mnogobrojnoj obitelji (baki Ljubici, braći Tomislavu, Stjepanu i Ivanu, sestri Mariji, šogorici Martini i šogoru Domagoju te nećacima Rafaelu, Leonardu, Danielu i Šimunu Petru) na bezuvjetnoj ljubavi, podršci, strpljenju i razumijevanju, motivaciji, nadi te svakom osmijehu. Zahvaljujem se na svakoj molitvi, svim skuhanim kavama i ručkovima, taksiranjima, pomoći sa engleskim i drugim sitnicama koje su mi uvelike olakšale proces studiranja.

Posebno se zahvaljujem mami Danici i tati Ivanu, koji su mi uz sve iznad navedeno, svojom požrtvovnošću i mukotrpnim radom omogućili studiranje i dali mi mogućnost za bolji život.

Zahvaljujem se svom malom krugu velikih ljudi, svojim najboljim prijateljicama Katarini i Kristini koje su uvijek bile tu u svakoj situaciji i učinile mi sve ove godine studiranja lakšim i nezaboravnim. Zahvaljujem vam na prijateljstvu, radosti, podršci, ohrabrivanju, motivaciji, a posebno na velikoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se Dubravki, Sarah i Loreni na mnogim korisnim savjetima, motivaciji i ohrabrivanju.

I (šećer) na kraju, zahvaljujem se dečku Miši! Hvala ti za enormno strpljenje, podršku, motivaciju, ohrabrivanje i utjehu svaki put kad je bilo potrebno. Hvala što si uvijek bio na raspolaganju za pomoć pri učenju, a najviše od svega, hvala ti za bezuvjetnu ljubav tijekom ovih 5 godina.

Svi ste vi dio moje diplome!

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

OPTEREĆENJE RIJEKE SAVE PLASTIKOM

Valentina Čačić

Rad je izrađen u: Mineraloško-petrografskom zavodu, Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet; Horvatovac 95, 10000 Zagreb u sklopu diplomskog studija Znanosti o okolišu.

Sažetak: Mikroplastika predstavlja jedan od glavnih izvora zagađenja okoliša u svim ekosustavima pa tako i vodenim na globalnoj razini. U ovom radu proučavana je mikroplastika iz stupca vode, sedimenta i riba rijeke Save na tri točke. Ukupno je uzorkovano 6 uzoraka iz stupca vode, 12 uzoraka sedimenta i 6 riba. U svim uzorcima je prvo uklonjena organska tvar, a u uzorcima sedimenta i stupca vode je uklonjena i karbonatna komponenta. Nakon toga, metodom separacije na temelju gustoće, koja je za potrebe ovog rada rađena otopinom natrijevog polivolfamata (SPT-om) gustoće $1,65 \text{ g/cm}^3$, izdvojena je mikroplastika te su uzorci podvrgnuti vizualnom pregledu pod lupom. Identifikacija mikroplastike je rađena na FTIR-u (*Fourier-transform infrared spectroscopy*) te su identificirane 2 vrste mikroplastike: polipropilen (PP) i najlon. Dominantna boja izdvojenih čestica je crna, ali su pronađene i čestice drugih boja poput plave i crvene boje, a većina čestica je vlaknastog oblika. U uzorcima sedimenta broj čestica mikroplastike se povećava nizvodno od točke 1 prema točki 3 te je na točki 3 najveći. U uzorcima dobivenim iz suspenzije vode broj čestica se smanjuje nizvodno od točke 1 prema točki 3 dok je u uzorcima riba najmanja količina mikroplastičnih čestica zabilježena u točki 2, a najveća u točki 3.

Ključne riječi: mikroplastika, rijeka Sava, SPT, FTIR, klen

Rad sadrži: 49+XXI stranica, 22 slika, 11 tablica, 68 literaturnih navoda i 5 tabli

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: Doc. dr. sc. Hana Fajković, PMF, Zagreb

Komentor: Izv. prof. dr. sc. Ivana Buj, PMF, Zagreb

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Hana Fajković
doc. dr. sc. Kristina Pikelj
izv. prof. dr. sc. Ivana Buj
izv. prof. dr. sc. Neven Bočić

Datum završnog ispita: 31. siječnja 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

PLASTIC LOADING OF THE SAVA RIVER

Valentina Čačić

Thesis completed in: Department of Geology, Faculty of Science, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb carried out in the context of the graduate study of Environmental sciences.

Abstract: Microplastic represents one of the main sources of environmental pollution in all ecosystems, including aquatic ones at global level. This research studied microplastic from water column, sediment and fish of Sava River from three locations. Six (6) water columns, twelve (12) sediment and six (6) fish samples were examined in total. First, organic matter was removed from all samples, then the carbonate component was removed from sediment and water column samples. Subsequently, using density separation method, which was performed for the purposes of this research using the solution of sodium polyhydrate (SPT) with a density of 1.65 g/cm³, microplastic was separated, and all the samples were subjected to visual inspection under a magnifying glass. Identification was performed on FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) and two types of microplastic were identified: polypropylene (PP) and nylon. The dominant color of the isolated particles was black, but particles of other colors such as blue and red were also present, most of the particles fibrous in shape. In sediment samples, the number of microplastic particles increases downstream from point 1 to point 3 and is highest at point 3. In samples obtained from the suspension of water, the number of particles decreases downstream from point 1 to point 3, while in fish samples the smallest amount of microplastic particles was found at point 2 and the largest at point 3.

Keywords: microplastic, River Sava, SPT, FTIR, chub

Thesis contains: 49+XXI pages, 22 figures, 11 tables, 68 references, and 5 plates

Original in: Croatian

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

Supervisors: Hana Fajković, Ph.D. Assistant Professor, PMF, Zagreb.

Ivana Buj, Ph.D. Associate Professor, PMF, Zagreb.

Reviewers: Hana Fajković, Ph.D. Assistant Professor, PMF, Zagreb.

Kristina Pikelj, Ph.D. Assistant Professor, PMF, Zagreb.

Ivana Buj, Ph.D. Associate Professor, PMF, Zagreb.

Neven Bočić, Ph.D. Associate Professor, PMF, Zagreb.

Date of the final exam: 31 January 2022.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	2
2.1. Plastika.....	2
2.1.1. Povijest.....	2
2.1.2. Osnovno o plastici	3
2.1.3. Karakteristike i upotreba plastičnih materijala	5
2.2. Mikroplastika	6
2.2.1. Istraživanja mikroplastike	7
2.2.2. Degradacija mikroplastike	9
2.3. Bioplastika	10
2.4. Legislativa vezana uz plastiku i mikroplastiku u okolišu	11
2.4.1. Zakonodavstvo Republike Hrvatske	11
2.4.2. Pravno uređenje u Europskoj uniji.....	13
3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA	15
3.1. Područje istraživanja.....	15
3.1.1. Terensko prikupljanje uzoraka.....	19
3.2. Priprema uzoraka	22
3.3. Kalcimetrija	24
3.4. Separacija mikroplastike.....	25
3.4.1. Vizualna separacija mikroplastike	25
3.4.2. Flotacija mikroplastike	26
3.5. Identifikacija mikroplastike	28
3.5.1. FTIR - infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	29
4. REZULTATI	32
4.1. Kalcimetrija	32

4.2. Flotacija mikroplastike SPT-om	33
4.3. Pregled uzoraka na lupi.....	34
4.3.1. Brojnost i vrsta čestica mikroplastike obzirom na oblik.....	34
4.3.2. Boja čestica mikroplastike	36
4.4. Determinacija plastike FTIR-om	37
5. RASPRAVA	40
6. ZAKLJUČAK.....	43
7. LITERATURA	44

1. UVOD

U 21. stoljeću, jedan od glavnih problema postavljenih pred modernog čovjeka predstavlja zagađenje okoliša. Jedino rješenje, kao i glavni uzrok je sam čovjek. Ubrzan porast populacije, kao i veliki tehnološki napredak, za sobom donose enormni porast produkcije otpada koji često završava u prirodi, a nerijetko i u vodenim pa tako i riječnim ekosustavima. Jedan od glavnih vrsta zagađivala vodenih ekosustava na globalnoj razini postala je plastika, koja ugrožava i živa bića koja u tom prostoru obitavaju. Pitanje onečišćenja okoliša nastoji se urediti na nacionalnoj i europskoj razini te se donose propisi kojima je cilj smanjiti upotrebu i posljedično onečišćenje plastikom, posebno jednokratnom. Problem onečišćenja postoji u mnogim rijekama i jezerima u svijetu pa se postavlja pitanje postoji li i u Republici Hrvatskoj te je u tu svrhu u ovom radu istraživana rijeka Sava u Zagrebu (PELLER i sur., 2020). Slijev rijeke Save ima izvanrednu ekološku vrijednost karakteriziranu velikom biološkom raznolikosti, bogatstvom staništa i stanišnih tipova te postojanjem endemskih i ugroženih vrsta, što za sad upućuje na relativno nizak stupanj antropogenog utjecaja (SIMONOVIĆ i sur., 2015; VUCIĆ, 2019). Zbog velike ekološke vrijednosti, ali i mnogih općekorisnih funkcija poput utjecaja na ljepotu krajobraza i omogućavanje prostora za odmor i rekreaciju od općeg je interesa održivo gospodariti okolišem i očuvati rijeku Savu od zagađenja.

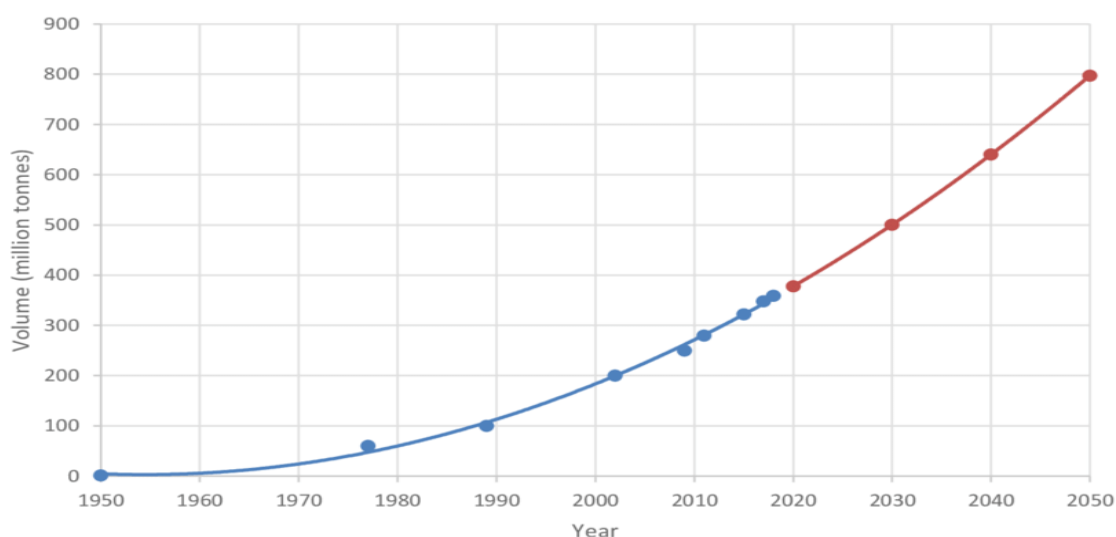
Predmet istraživanja ovog diplomskog rada je mikroplastika u vodenom stupcu, sedimentu i ribama rijeke Save na zagrebačkom području na tri točke (kod Jankomirskog i Jadranskog mosta te kod Hrušćice, nizvodno od ispusta pročišćivača otpadnih voda grada Zagreba). Cilj ovog diplomskog rada je odrediti postoji li mikroplastika u uzorcima sedimenta, suspendiranog materijala iz vodenog stupca i riba te ukoliko postoji, odrediti njenu količinu i vrste obzirom na sastav. Drugi cilj ovog istraživanja je utvrditi postoji li razlika u količini i vrsti pronađene plastike među točkama uzorkovanja u sva tri medija istraživanja.

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

2.1. Plastika

2.1.1. Povijest

Početak proizvodnje plastike veže se uz engleskog izumitelja Alexandera Parkesa i 1862. godinu. Parkes je tražio jeftiniju zamjenu za gumu pa je ranije navedene godine proizveo od ricinusovog ulja i kloroforma novi materijal koji je po njemu nazvan parkezin. Njegova istraživanja je nastavio Daniel Spill koji proizvodi dvije tvari slične parkezinu: ksilonit i ivorid dok je američki izumitelj John Wesley Hyatt istovremeno preradom nitroceluloze i kamfora izumio celuloid kao zamjenu za slonovaču. 45 godina nakon navedenog otkrića, 1907. godine, belgijski kemičar Leo Hendrik Baekeland došao je do revolucionarnog otkrića istoimenog bakelita, prve prave sintetske plastike. Idućih dvadesetak godina započela je prva industrijska proizvodnja plastike (UKIĆ i sur., 2021). Nagli porast proizvodnje plastike započinje krajem 40-tih godina prošlog stoljeća i traje sve do danas (internetski izvor 1). U razdoblju od 80 godina, do 2019. godine, svjetska proizvodnja plastike dosegla je 368 miliona tona (slika 1, plava linija) te se predviđa da će se u idućih 30-ak godina količina proizvedene plastike udvostručiti što je prikazano na slici 1 crvenom linijom (ROUCH, 2021).



Slika 1. Prikaz rasta proizvodnje plastike

(Izvor: ROUCH, 2021)

Početak povijesti proizvodnje plastike na teritoriju Republike Hrvatske veže se za 1946. godinu kada je odlukom Vlade Federativne Narodne Republike Jugoslavije (FNRJ) osnovan Jugovinil, prva tvornica koja je proizvodila kemijske proizvode i plastične mase, a sagrađena je kod Splita između Kaštel Gomilice i Kaštel Sućurca (GASPERČIĆ, 2010).

Prva znanstvena otkrića plastike u kontekstu otpada, objavljena su u časopisu *Science* 1972. godine, a spomenute plastične čestice pronađene su u Sargaškom moru te se od tad plastika počela smatrati i manje atraktivnom, a pad ugleda plastike kao materijala nastavio se i narednih godina. 1996. godine kapetan Charles Moore otkrio je 'veliku Pacifičku petlju' i objavio izvještaj o velikim količinama nakupljenog plastičnog otpada u subtropskom vrtlogu Sjevernog Pacifika. Iako se termin 'mikroplastika' pojavio 2004. godine već 1986. godine postoje prvi podaci o pronađenoj plastici malih dimenzija odnosno mikroplastici (ROCHMAN, 2020).

2.1.2. Osnovno o plastici

Naziv plastika potječe od grčke riječi *πλαστικός* (*plastikos*) što znači 'prikladno za oblikovanje' ili latinske riječi *plasticus* 'sposobno za oblikovanje'. Plastika je naziv za umjetni ili poluumjetni materijal organskog porijekla nastao od prirodnih sirovina poput zemnog plina, celuloze ili derivata nafte građenih od mnogih kemijskih spojeva, od kojih su za dobivanje plastike najbitniji ugljikovodici; atomi ugljika i vodika vezani kovalentnim vezama. Postupkom pročišćavanja iz ovih prirodnih sirovina se izdvajaju veći, složeniji lančasti zasićeni ugljikovodici (npr. etan ili propan) koji se procesom kreiranja cijepaju u jednostavne, male lančaste nezasićene ugljikovodike (npr. etilen ili propilen), odnosno monomere. Monomeri, grčki *mónos* (jedan) i *méros* (dio), predstavljaju osnovne strukturne komponente jednostavne građe čijim povezivanjem u procesu polimerizacije nastaju polimeri, grčki *poly* (mnogo) i *méros* (dio), makromolekule velike molekulske mase (PINE, 1994; internetski izvor 2,3).

Prema podrijetlu polimeri se dijele na prirodne i sintetičke. Prirodni polimeri većinom izgrađuju žive organizme (nukleinske kiseline, polisaharidi, itd.), a nalazimo ih i u prirodi (svila, vuna, itd.) dok su sintetski polimeri dobiveni kemijskim procesom polimerizacije te predstavljaju osnovu za proizvodnju i dobivanje sintetskih polimernih materijala. Prema svojstvima primjene, polimerne tvari se mogu podijeliti u 4 glavne skupine: poliplaste, elastomere, kemijska vlakna te premaze, ljepila, veziva i funkcionalne polimere (JANOVIĆ, 1997). Poliplasti obuhvaćaju one materijale, koji se u današnjem

nazivlju, nazivaju plastikom. Prema ponašanju tijekom prerade i svojstvima upotrebe dijele se na plastomere ili termoplaste i duromere ili termosete. Plastomeri su polimeri građeni od linearnih ili granatih makromolekula koje karakterizira stabilna kemijska struktura pa se mogu reverzibilno zagrijavati do točke taljenja ili mekšanja i hladiti bez da bitno promijene temeljna svojstva. Duromeri su građeni od gusto trodimenzionalno umreženih makromolekula, a karakterizira ih velika tvrdoća, lomljivost i nemogućnost ponovnog preoblikovanja zagrijavanjem. Nastaju preradom monomera u viskozne ili lakotaljive smole (prepolimere) procesom polikondenzacije koji onda zagrijavanjem uz dodavanje umreživala nepovratno otvrdnu i povežu se u materijale velike toplinske otpornosti koji nisu topivi ni taljivi (internetski izvor 4,5).

Najpoznatiji termoplasti su: polietilen (PE), polietilen tereftalat (PET), polistiren (PS), polipropilen (PP), polivinil-klorid (PVC), ekspanzirani polistiren (EPS), polikarbonat (PC), poliamidi (PA) poput najlona, polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), termoplastični elastomeri (TPE), poli metil metakrilat (PMMA), akrilonitril butadien stiren (ABS), politetrafluoretilen (PTFE), polioksimetilen (POM), polibutilen tereftalat (PBT), polieter eter keton (PEEK), poliarilsulfon (PSU), etilen/vinil-alkohol (EVOH) i drugi dok su najpoznatiji termoseti: poliuretan (PUR), fenolne, epoksidne, malaminske fenol-formaldehidne, urea-formaldehidne i akrilne smole te vinil esteri, nezasićeni poliesteri (UP), silikon i mnogi drugi (internetski izvor 5).

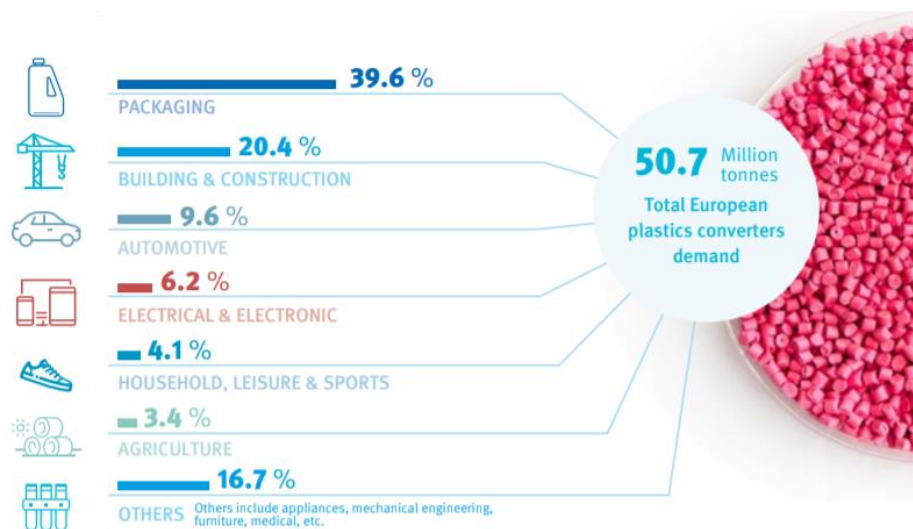
Podjela plastike prema veličini čestica prikazana je u tablici 1, a dijeli se na makro, mezo, mikro, mini-mikro i nanoplastiku. (CRAWFORD I QUINN, 2017).

Tablica 1. Kategorizacija plastike po veličini čestica
(Prevedeno i prilagođeno prema CRAWFORD I QUINN, 2017)

Kategorija plastike	Veličina	Opis plastične čestice
Makro	$\geq 25\text{mm}$	najdulja dimenzija iznosi $\geq 25\text{mm}$
Mezo	25-5mm	najdulja dimenzija iznosi 25-5mm
Mikro	5-1mm	najdulja dimenzija iznosi 5-1mm
Mini-mikro	1mm-1 μm	najdulja dimenzija iznosi 1mm-1 μm
Nano	<1 μm	najdulja dimenzija iznosi <1 μm

2.1.3. Karakteristike i upotreba plastičnih materijala

Plastični proizvodi omogućuju ljudskoj populaciji bolji životni standard i zdravstvenu skrb čemu u prilog govori povećanje plastike od 250 puta (ČATIĆ, 2006). Takav trend rasta proizvodnje plastike događa se zbog njenih izuzetnih karakteristika poput kemijske inertnosti, niske cijene proizvodnje, male težine, lakog bojanja u proizvodnji, dobre toplinske i električne izolacije zbog kojih se koristi skoro u svim segmentima ljudskog života (UKIĆ i sur., 2021). Jedna od bitnih karakteristika je svakako i plastičnost tijekom proizvodnje zbog kojih se lako lijeva, ekstrudira ili preša u mnoge oblike kao što su kutije, boce, ploče, cijevi, filmovi, vlakna i mnogi drugi. Danas plastika ima široku primjenu u područjima kao što su: optika, graditeljstvo, zdravstvo, industrijama poput automobilske, tekstilne, kemijske, prehrambene i mnogim drugima, a najviše se koristi kao sirovina za izradu proizvoda za pakiranje što je prikazano na slici 2 (UKIĆ i sur., 2021).

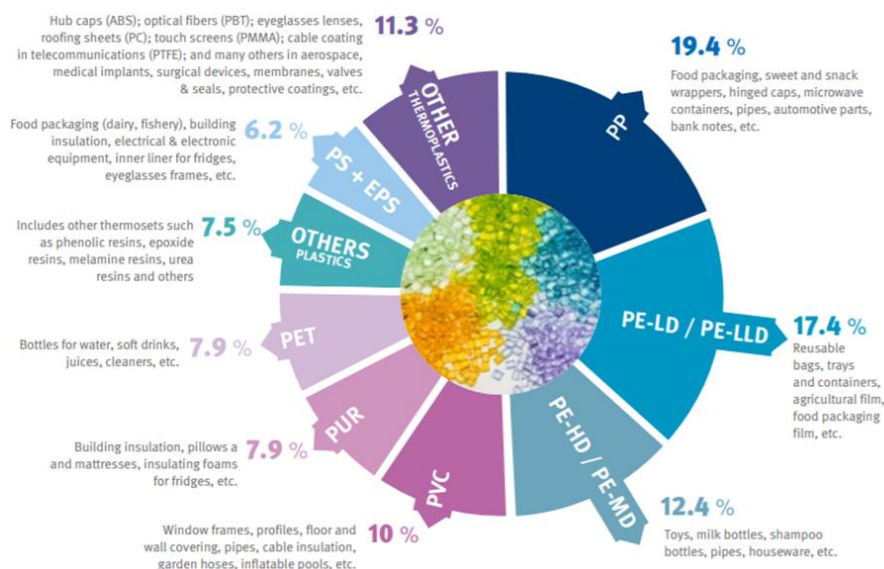


Slika 2. Upotreba plastike u proizvodnim granama

(Internetski izvor 5)

Većina proizvodnje plastike vezana je uz najrazvijenije zemlje svijeta, a proizvodnja po kontinentima dijeli se na sljedeći način: 51 % svjetske plastike proizvodi se u Aziji, 19 % u Sjevernoj Americi, 16 % u Europi, 7 % Africi i 4 % u Južnoj Americi (internetski izvor 5). Na slici 3 prikazana je raspodjela upotrebe plastike ovisno o njezinoj vrsti, a vidljivo je da se polipropilen (PP) upotrebljava u najvećem postotku od 19,4 % u različitim proizvodima poput pakiranja hrane, omotima za slatkiše i grickalice, automobilskim dijelovima, novčanicama i raznim drugim proizvodima. Postotak zastupljenosti polietilena niske gustoće (LDPE) iznosi 17,4 %, a osnova je za dobivanje

vrećica za višekratnu upotrebu, poljoprivrednih folija, kontejnera i drugih proizvoda. Polietilen visoke gustoće (HDPE) najčešće se koristi za izradu dječjih igračaka, u pakiranjima kozmetičkih proizvoda, bocama za mlijeko, cijevima, a njegov postotni udio u upotrebi iznosi 12,4 %.



Slika 3. Upotreba plastike ovisno o vrsti
(Internetski izvor 5)

2.2. Mikroplastika

Naziv *mikroplastika* je prvi put upotrijebljen 2004. godine za opisivanje vrlo malih fragmenata plastike ($\sim 50 \mu\text{m}$) pronađenih u stupcu vode i sedimentu (HIDALGO-RUZ i sur., 2012). Mikroplastikom se nazivaju plastična vlakna, filmovi i čestice veličine do 5 mm, a obzirom na nastanak dijeli se na primarnu, tvornički proizvedenu i sekundarnu mikroplastiku nastalu abiotičkom i biotičnom degradacijom i fragmentacijom većih plastičnih komada odnosno makroplastike. (HIDALGO-RUZ i sur., 2012; FAHRENFELD i sur., 2018).

Primarna mikroplastika predstavlja granule ili pelete manje od 5 mm koje mogu ostati u svom izvornom obliku ili se mogu obrađivati u makroplastiku, a koriste se u kozmetičkoj, građevinskoj, farmaceutskoj i drugim industrijama (KERSHAW, 2015). Sekundarna mikroplastika predstavlja plastične dijelove koji mogu nastati u procesu razgradnje makroplastike kako u vodama, tako i na kopnu tijekom mnogobrojnih kemijskih, bioloških i fizičkih procesa. Sekundarna mikroplastika može nastati abrazijom u vodenim

tijelima ili slučajnim usitnjavanjem, primjerice kod mehaničke obrade poljoprivrednih površina. Kada se govori o sekundarnoj mikroplastici važno je spomenuti i sintetičke tkanine od koje se danas proizvodi iznimno veliki dio odjeće. Pranjem i sušenjem takvog rublja u strojevima nastaje sekundarna mikroplastika koja onda sustavima odvodnje i postrojenjima za pročišćavanje vode završava u prirodi (RILLIG, 2012).

2.2.1. Istraživanja mikroplastike

Posljednjih desetljeća utvrđeni su negativni učinci mikroplastike na ljude, životinje i okoliš koji izazivaju svjetsku zabrinutost zbog lake akumulacije plastike u okolišu (UKIĆ i sur., 2021). U svakom ekosustavu uočava se prisutnost mikroplastike pa tako i u vodenim ekosustavima poput mora i oceana na kojima se i radi većina istraživanja mikroplastike, ali i rijekama i jezerima. Gotovo 8 milijuna tona plastičnog otpada godišnje završi upravo u navedenim ekosustavima (UKIĆ i sur., 2021). Količina mikroplastike u vodenom ekosustavu ovisi o mnogim čimbenicima. IMHOF i sur. (2013) proveli su studiju na plažama jezera Garda (Italija) te je pronađena mikroplastika u sedimentima dviju plaža na sjeveru i jugu. Količina čestica između mjesta uzorkovanja se značajno razlikovala, a te se razlike pripisuju prevladavajućem južnom smjeru vjetra koji odnosi plastiku na suprotnu obalu. Urbanizacija područja je čimbenik koji utječe na prisutnost i količinu mikroplastičnih čestica u najvećoj mjeri (HORTON, 2017). U prilog tome govori i istraživanje koje su proveli ERIKSEN i sur. (2013) na Velikim jezerima (SAD) gdje je otkriveno da se količine pronađenih čestica mikroplastike, nizvodno od gusto naseljenih gradova Detroita i Clevelanda, kreću od 280 947 do 466 305 čestica po km². U jezeru Huron, koje je na rjeđe naseljenom području, količine pronađenih čestica mikroplastike su se kretale od 456 do 6541 čestice po km². Specifična gustoća nekih vrsta polimera manja je od gustoće vode, a rezultat toga je plutanje mikroplastike u vodi. Gustoća se može i promijeniti u slučaju kolonizacije organizama na mikroplastici što dovodi do potapanja mikroplastike na dno vodenog stupca. Oko 5 kg primarne mikroplastike koja se koristi u proizvodima za osobnu higijenu i zdravstvenu njegu svake godine završi u svjetskim slatkovodnim i morskim ekosustavima (ALIMBA i FAGGIO, 2019). Postoje tri potencijalna načina ulaska mikroplastike u slatkovodne sustave, kao što su ispuštanje otpadnih voda, poljoprivredno otjecanje sa zemljišta i prelijevanje kanalizacijske vode zbog obilnih oborina (SARIJAN i sur, 2020). CARR i sur. (2016) u svom istraživanju proučavali su mikroplastične čestice koje potječu iz kozmetičkih proizvoda u dotocima i efluentima u sedam postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda u Kaliforniji. Procesima tercijarne obrade na tim postrojenjima uspješno su

uklonjene mikročestice (45–400 μm) iz efluenata vode. Već nakon sekundarne obrade, otpadne vode su sadržavale u prosjeku samo jednu plastičnu česticu na 1140 l efluenta, u usporedbi s procijenjenom jednom česticom po litri u dotoku. Jedan od važnih putova za distribuciju kopnene mikroplastike su estuariji, gdje mikroplastika rijekama ulazi u oceane. Procjenjuje se da 80 % morskog plastičnog otpada dolazi iz kopnenih izvora zbog lošeg gospodarenja otpadom i otpadnim vodama. Smatra se da su rijeke put kojim mikroplastika dolazi u oceane. Utvrđeno je da se godišnje se ispusti 530–1500 t plastičnog otpada u Crno more kroz rijeku Dunav dok se u Sjeverno more ispusti 20–31 t iz rijeke Rajne (XU i sur., 2020).

Mikroplastika ima negativan utjecaj na životinje koje obitavaju u riječnim ekosustavima. Zbog male veličine čestica, životinje gutanjem direktno unose mikroplastiku u organizam. Što je veća količina mikroplastike u vodi, veća je ugroza za životinje koje žive na tim staništima. Osim putem hrane, životinje mogu mikroplastiku unijeti disanjem u respiratorni sustav što može dovesti do smrti jedinke (ALIMBA i FAGGIO, 2019). Ribe su jedan od primjera ugroženih životinja zbog manjka sposobnosti razlikovanja hrane od mikroplastike. Kada umjesto hranjivih tvari progutaju mikroplastiku, dolazi do raznih štetnih fizičkih učinaka poput blokiranja probavnog sustava, razderotina po unutrašnjosti organa, upalnih procesa, smanjene brzine disanja, lažnog osjećaja sitosti, smanjene sposobnosti izbjegavanja i uočavanja predatora, što posljedično dovodi do značajnog smanjenja rasta, sposobnosti preživljavanja i reprodukcije (RODRIGUES i sur., 2019). COLLARD i sur. (2018) radili su istraživanje mikroplastike iz jetre klenova (*Squalius cephalus* Linnaeus, 1758) iz rijeka Seine i Marne koje prolaze kroz višemilijunski grad, Pariz. Klen je odabran za istraživanje onečišćenja mikroplastikom zbog velike brojnosti i sveprisutnosti u europskim riječnim ekosustavima. Osim za istraživanja vezana uz mikroplastiku, koristi se kao uobičajeni indikator u europskim slatkim vodama za druge zagađivače kao što su dioksini i poliklorobifenili (COLLARD i sur., 2018). U eksperimentalnim studijama dokazano je da klen unosi fragmente mikroplastike indirektno gutanjem drugih riba te slučajnim gutanjem iz sedimenta ili vodnog stupca. Klen je po ishrani svejed pa samim time lakše i učestalije unosi mikroplastiku u organizam. Ovisno o rijeci, u Hrvatskoj se klen pretežito hrani zoobentosom, detritusom, dvokrilocima (*Diptera*) i rašljoticalcima (*Cladocera*) (COLLARD i sur., 2018). LU i sur. (2016) u svom istraživanju otkrili su da gutanje mikroplastike zbog poremećaja rada jetre ima negativne učinke na molekularnoj i staničnoj razini kod vrsta zebrice (*Danio rerio* Hamilton-Buchanan, 1822) i japanske rižine

ribe (*Oryzias latipes* Temminck & Schlegel, 1846). Gutanje mikroplastike je dovelo do povećanja upalnih procesa, poremećaja metabolizma lipida poput triglicerida, povećane aktivnosti enzima superoksid dismutaze i katalaze, nepravilnog otpuštanja glikogena, ali i nekroze pojedinih stanica. OLIVEIRA i sur. (2013) su utvrdili da se kod vrste ribe Goby (*Pomatoschistus microps* Krøyer, 1838) zbog konzumacije mikroplastike smanjila aktivnost acetilkolinesteraze u prosjeku za 22 %.

Mikroplastika je zagađivač od međunarodnog značaja zbog svoje široke distribucije u okoliš kroz različite vrste putova. Mikroplastika je identificirana u sedimentu različitih mora, oceana, jezera i rijeka diljem svijeta. VAN CAUWENBERGHE i sur. (2013) u svom istraživanju po prvi puta dokazali su prisutnost mikroplastike u vršnom sedimentu mora na dubini od 1100 do 5000 m. Pojava mikroplastike u sedimentu rijeka različita je u pojedinim dijelovima svijeta, a njezina varijabilnost uvjetovana je brzinom protoka rijeke, vremenskim uvjetima, antropogenim pritiscima, sezonskim promjenama, dubini, koncentraciji brodskog prijevoza i sl. (COLLARD i sur., 2018). Ovisno o brzini strujanja vode ovisit će i sedimentacija mikroplastike u vodi. Ako voda struji sporije veće količine čestica će se sedimentirati, a kod bržeg strujanja ona se lakše nosi i dolazi do većeg miješanja stupca vode pa se mikroplastika teže sedimentira (CRAWFORD i QUINN, 2017). WATKINS i sur. (2019) otkrili su da je količina mikroplastike u sedimentu u akumulacijama bila veća od one u području nizvodno i uzvodno od akumulacije, što govori da su količine sedimenta manje tamo gdje se čestice mikroplastike gibaju sporije u usporedbi s onima koji plutaju i miješaju se u stupcu vode. Mikroplastika tone iz površinske vode u vodeni stupac, a zatim postupno formira sedimente na dnu vodenog stupca. U prilog tome govore istraživanja koja su pokazala da je mikroplastika znatno brojnija u dubokomorskim sedimentima nego u površinskom dijelu mora. Mikroplastika koja pluta po površini kontinuirano pada u sediment, a prvo mjesto taloženja predstavlja gornji sloj sedimenta (XU i sur., 2020).

2.2.2. Degradacija mikroplastike

Kada plastični otpad dospije u vodeni ekosustav, započinje djelovanje različitih čimbenika koji degradacijski djeluju na materijal. U kojoj mjeri će se odvijati degradacija samog materijala ovisi o njegovim fizikalno-kemijskim svojstvima pa tako degradacija otpornijih materijala može potrajati i tisućama godina. Degradacija plastike definira se kao proces kojim se veliki lanci molekula, od kojih je sastavljena plastika, lome na kratke lance. Degradacija se može odvijati zbog biotičkih ili abiotičkih čimbenika, ali i zbog mehaničkih

naprezanja. Brzinu i procese kojima će se makroplastika razgraditi u vodenom ekosustavu znanstvenici nisu u potpunosti utvrdili te je potrebno kontinuirano praćenje i istraživanje plastike u vodenom okolišu. Poznato je to da degradacija makro i mezoplastičnih materijala rezultira nastajanjem manjih plastičnih fragmenata koji se nazivaju mikroplastika. Degradacija može dovesti do promjene u morfologiji mikroplastike zbog koje je otežana njezina identifikacija (CRAWFORD i QUINN, 2017).

Biotička degradacija definira se kao razgradnja plastičnih materijala uz pomoć bioloških organizama koji koriste ugljik. Kako bi se plastika mogla razgraditi potrebne su dvije faze: faza degradacije u kojoj se kidaju veze između ugljika u dugim polimernim lancima te dolazi do fragmentacije plastike. Druga faza je faza biorazgradnje u kojoj fragmentirani polimeri prolaze kroz stijenke stanica mikroorganizama te se tada ugljik koji se nalazi u lancima plastike koristi kao hrana i izvor energije za mikroorganizme (CRAWFORD i QUINN, 2017).

Abiotička degradacija odnosi se na različit vremenski period u kojem različiti okolišni čimbenici poput temperature, svjetla, vode, zraka i slično utječu na degradaciju plastičnih materijala. Toplinska degradacija plastičnih materijala događa se uslijed promjena temperature pa tako uslijed visoke temperature dolazi do razgradnje plastike kroz termooksidacijske reakcije. Kako bi se to ostvarilo potrebna je velika količina energije u obliku topline za razdvajanje kemijskih veza. Mikroplastika koja pluta na površini vodenog tijela biti će izložena velikim količinama sunčevog svjetla i posljedično degradirati zbog dugotrajne izloženosti ultraljubičastom zračenju (CRAWFORD i QUINN, 2017).

2.3. Bioplastika

Bioplastika podrazumijeva biorazgradivu plastiku, a čiji se dijelovi dobivaju u cijelosti ili gotovo u cijelosti iz obnovljivih izvora, tj. biomase. Biomasa može biti kukuruz, celuloza, škrob ili trska. Biorazgradiva plastika razlikuje se od plastike, jer nema svojstva koja plastika ima inače poput savitljivosti, tvrdoće i čvrstoće. Primjena ovakvih obnovljivih izvora trebala bi smanjiti upotrebu plastike, a samim time i količinu plastičnog otpada. Bioplastika se nastoji staviti u primjenu što je više moguće, a razlog tome su, osim prije spomenute manje upotrebe plastike i manje količine plastičnog otpada, također i manja potrošnja energije prilikom proizvodnje, ali i sve veća cijena fosilnih goriva (REUTER, 2011).

Na slici 4 može se vidjeti kako izgleda proces razgradnje jedne boce koja je izrađena od bioplastike. Bioplastika ima prednost i u tome što se može i kompostirati zajedno s organskim otpadom (REUTER, 2011).



Slika 4. Razgradnja bioplastike

(Internetski izvor 6)

2.4. Legislativa vezana uz plastiku i mikroplastiku u okolišu

Plastika i mikroplastika koja se pravilno ne zbrinjava i ne reciklira ima nepovoljan utjecaj kako na okoliš tako i na zdravlje ljudi. Zbog zabrinutosti za zdravlje ljudi i okoliš mnoge države, pa tako i Republika Hrvatska, počele su pravno uređivati pitanje raspolaganja plastikom i mikroplastikom, zaštitu okoliša i gospodarenje otpadom. Poseban utjecaj na istraživanje o utjecaju plastike i mikroplastike na okoliš i zdravlje ljudi imala je i Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA) koja je još 2016. godine počela istraživati postoje li dokazi o postojanju plastike i mikroplastike, ali i nanoplastike u hrani (internetski izvor 7). Svaki od postojećih propisa ima za cilj povećati razinu zaštite okoliša, odnosno smanjiti onečišćenje okoliša.

2.4.1. Zakonodavstvo Republike Hrvatske

Zakon o gospodarenju otpada jedan je od propisa čije mjere imaju za cilj smanjiti i spriječiti utjecaj plastike na svaki oblik okoliša, zdravlje ljudi te se naglašava potreba za prelaskom

na kružno gospodarstvo s održivim i inovativnim poslovnim modelima, materijalima i proizvodima. Osim navedenog, važan je i Zakon o zaštiti prirode, jer se zaštita prirode, odnosno očuvanje okoliša temelji na obvezi svake fizičke i pravne osobe da svojim radnjama ne nanosi štetu okolišu, kao i živim bićima koja u njemu obitavaju. Stoga navedeni zakon zabranjuje da se u zaštićenim područjima odbacuje bilo kakav oblik otpada, uključujući i plastiku, osim na propisanim mjestima. Kako bi se dodatno smanjilo onečišćenje okoliša, Republika Hrvatska svojim zakonima nastoji propisati i sankcije za osobe koje se ne pridržavaju propisa o zaštiti okoliša koji su na snazi u Republici Hrvatskoj (NN 54/21; NN 127/19).

Nadalje, kako bi smanjila uvoz plastike u državu Republika Hrvatska je odredila, a propisano je i Zakonom o gospodarenju otpadom, da se zabranjuje uvoz plastičnih proizvoda koji služe za jednokratnu uporabu i onih koji su napravljeni od oksorazgradive plastike. Ovakva zakonska odredba imala je utjecaja da se barem u manjoj mjeri smanji upotreba jednokratnih plastičnih proizvoda što je moguće vidjeti i u određenim trgovačkim objektima, koji su umjesto plastičnih vrećica kupcima omogućili kupovinu razgradivih papirnatih vrećica ili platnenih vrećica koje su bolja opcija u zaštiti prirode. Takvom zabranom uvoza smanjuje se i mogućnost da takvi proizvodi završe u okolišu, vodama ili drugim prirodnim staništima u kojima obitavaju živa bića. Smanjenju plastičnih proizvoda u okolišu svakako je doprinijela i odredba o zabrani stavljanja laganih plastičnih vrećica na tržište (NN 54/21).

Zakonom o gospodarenju otpada postavljeni su i određeni ciljevi koji će se nastojati ostvariti kroz desetak godina. Cilj je da se sav otpad, pa tako i jednokratne plastične vrećice i drugi plastični proizvodi za jednokratnu upotrebu odvojeno sakupljaju kako bi se isto moglo i reciklirati tako da se 77 %, odnosno 90 % masenog udjela onih proizvoda koji su stavljeni na tržište do 2025. i 2029. godine odvojeno skuplja radi recikliranja. Odvojenim sakupljanjem otpada smanjuje se mogućnost da plastika završi u okolišu, međutim ljudska svijest o potrebi za odvajanjem otpada i recikliranjem još uvijek nije dosegla potrebnu razinu te je tome potrebno i dalje težiti. Drugi cilj koji si je Republika Hrvatska postavila je da boce za napitke (PET boce) imaju najmanje 25 % plastike koja je reciklirana, odnosno da do 2030. godine boce sadržavaju 25 % reciklirane plastike (NN 54/21).

Nadalje, Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, što uključuje i plastičnu ambalažu, određuje da „ambalaža mora biti proizvedena na način da ambalažni materijal i materijal bilo kojeg ambalažnog sastojka sadrži što manje štetnih i drugih opasnih tvari, tako da koncentracija tih tvari nakon energetske uporabe ili odlaganja otpadne ambalaže ili otpada

nastalog od gospodarenja otpadnom ambalažom, u emisijama, pepelu i procjednim vodama bude svedena na minimum“ (NN 144/20).

Zakonodavstvo Republike Hrvatske poznaje i druge propise koji su važni u zaštiti i smanjenju onečišćenja okoliša kao što su Zakon o šumama, Zakon o vodama, Zakon o zaštiti zraka, Zakon o kemikalijama, ali i drugi brojni međunarodni akti koji Hrvatsku obvezuju kao potpisnicu takvih akata (internetski izvor 8).

2.4.2. Pravno uređenje u Europskoj uniji

Zaštita okoliša nije područje kojim se bavi samo jedna država nego cijela Europska unija, ali i cijeli svijet. Ulaskom u Europsku uniju Hrvatska se obvezala na provođenje onih propisa koji ju obvezuju kao članicu. Europska unija je također shvatila kako plastika i mikroplastika imaju negativan utjecaj na okoliš koji je potrebno u što većoj mjeri smanjiti kako bi se ljudima i drugim živim bićima omogućio što kvalitetniji život. Na razini Europske unije, za zaštitu okoliša važan je Europski zeleni plan kojim su postavljeni određeni ciljevi koji se trebaju kroz deset, dvadeset i više godina ostvariti. Osim Europskog zelenog plana važna je i Europska strategija za plastiku u kružnom gospodarstvu koja je odobrena od strane zastupnika, a koja ima za cilj da do 2030. godine plastična ambalaža bude prikladnija za recikliranje i da se smanji potrošnja jednokratne plastike te da će se samim time ograničiti i zagađenje mikroplastikom. U navedenoj strategiji navedeno je da se unutar Europske unije godišnje ispusti do 300 tisuća tona mikroplastike u okoliš (FILHO i sur., 2019; internetski izvor 9,10).

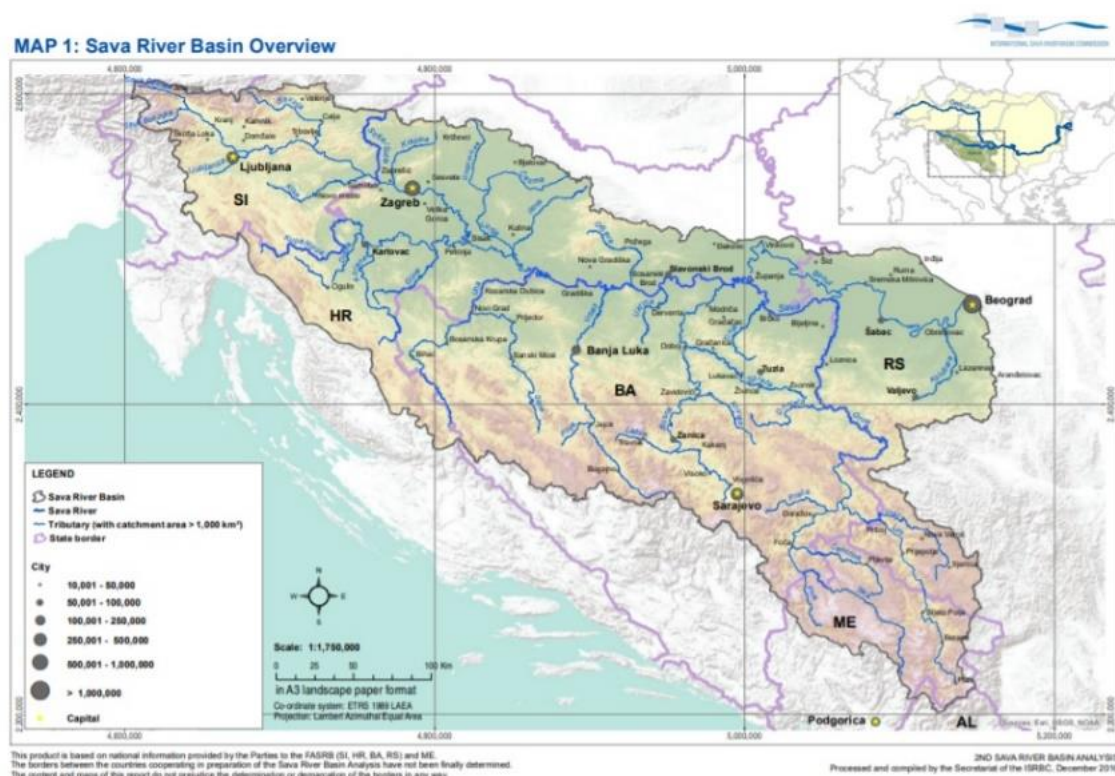
Nadalje, na razini Europske unije donesena je Direktiva (EU) 2019/904 Europskog Parlamenta i Vijeća od 5. lipnja 2019. o smanjenju utjecaja određenih plastičnih proizvoda na okoliš. Komisija je donijela prijedlog direktive koji je usvojen te je isto prosljeđeno u nacionalna zakonodavstva kako bi svaka država mogla izvršiti implementaciju u svoje zakonodavstvo. Iako mikroplastika nije izravno obuhvaćena navedenom Direktivom, Europska unija poziva sve države da rješavaju probleme koji nastaju zbog plastike i mikroplastike koja završi u vodama, morima, šumama i drugim mjestima. Jednako tako Europska unije potiče sve proizvođače da ograniče upotrebu mikroplastike u korištenim formulacijama. Istom direktivom zabranjena je upotreba određenih jednokratnih plastičnih proizvoda (kao što su primjerice plastični tanjuri, vilice ili slamke) kako bi se smanjio utjecaj takvih proizvoda na okoliš. Republika Hrvatska još uvijek nije u potpunosti implementirala navedenu direktivu u nacionalno zakonodavstvo. Međutim, moguće je vidjeti kako mnoge

trgovine više ne prodaju prije navedene primjere plastičnih proizvoda (tanjuri, vilice, slamke) te su u svoj asortiman uveli proizvode koji se mogu brže razgraditi poput papirnatih tanjura, čaša, slamki i drugi proizvodi. Cilj je Direktive smanjiti količinu plastičnog otpada koji najčešće završava u okolišu, a ne na mjestima na kojima se zbrinjava takva vrsta otpada (internetski izvor 11).

3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. Područje istraživanja

Rijeka Sava predstavlja jednu od glavnih rijeka slijeva jugoistočne Europe i najveća je pritoka Dunava (slika 5). Duljine je 945 km sa površinom porječja 97 713 km². Protječe jugoistokom i istokom Europe kroz Sloveniju, Hrvatsku, Bosnu i Hercegovinu i Srbiju u kojoj se kod Beograda ulijeva u Dunav, a slijev rijeke Save obuhvaća i Crnu Goru te manjim dijelom Albaniju (MILAČIĆ i sur., 2014). Rijeka Sava nastaje spajanjem Save Bohinjke i Save Dolinke u mjestu Radovljica odakle stvaraju jedinstven tok rijeke Save. Sava Bohinjka izvire na 836 m.n.v., a njen izvor slap Savica, visine 78 m, napaja se vodom iz Crnog jezera i ulijeva se u Bohinjsko jezero podno Triglava (internetski izvor 12). Sava Dolinka izvire iz vrela Nadiže na 1222 m.n.v. u Julijanskim Alpama nakon čega potok kratko ponire i opet izvire u Zelencima (internetski izvor 13).

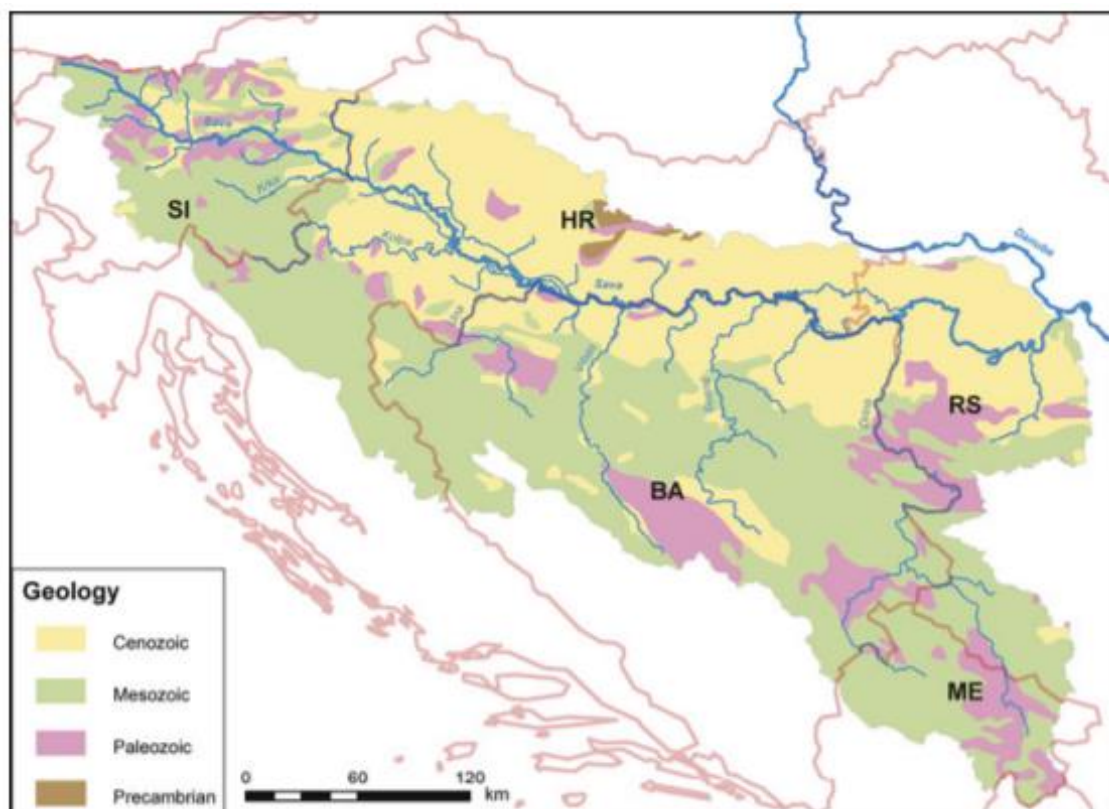


Slika 5. Slijev rijeke Save

(Izvor: ISRBC, 2016)

Na teritorij Republike Hrvatske otpada 510 km njene duljine i oko 26 000 km² porječja zbog čega Sava glasi najduljom rijekom u Hrvatskoj, ali ne i rijekom najveće slijevne površine (internetski izvor 14).

U izvorišnom dijelu u Sloveniji, Sava ima karakteristike alpske rijeke pa u slijevu gornje Save prevladava alpska ili planinska klima koja je bitna za vodnu opskrbu Save zbog obilnih padalina i snježnih oborina. Nizvodno od Zagreba, ulazeći u Panonski bazen, postaje nizinska rijeka koju karakterizira umjereno kontinentalna ili srednjoeuropska klima. Prosječna godišnja količina padalina na području slijeva rijeke Save procijenjena je na oko 1.100 mm dok je prosječna godišnja temperatura zraka procijenjena na oko 9,5°C. Zimi su temperature niske (srednja mjesečna temperatura u siječnju pada na oko -1,5°C) dok prosjek visokih temperatura tijekom ljetne sezone, od lipnja do rujna iznosi gotovo 20°C (MILAČIĆ i sur., 2014).



Slika 6. Geološka struktura slijeva rijeke Save

(Izvor: ISRBC, 2016).

Geološka struktura slijeva rijeke Save veoma je heterogena (slika 6), a sastoji se od škriljavaca iz perma i karbona; vapnenaca i dolomita iz jure i krede te fluvijalnih klastičnih sedimenata (npr. konglomerata, pješčenjaka, silitit) iz paleogena, neogena i holocena. Od izvora do ušća u Dunav akumulirani su fluvijalni sedimenti poput vapnenaca, donesenih Savom iz izvorišnog krškog dijela; pješčenjaka i šljunka (ISRBC, 2016). Porječje Save na istraživanom području građeno je od dubljih jezersko-barskih i aluvijalnih naslaga akumuliranih u pleistocenu i holocenu, izgrađenih pretežito od prahova odnosno prahovitih glina, šljunaka i pijesaka (VELIĆ i SAFTIĆ, 1991; PAVLOVIĆ i sur., 2004).

Brojnost i raznolikost ribljih vrsta Save u korelaciji je s karakteristikama longitudinalnog profila toka Save koji se prema podjeli ILLIES I BOTOSANEANU (1963) dijeli na dvije ekološke cjeline: ritral, koji predstavlja područje gornjeg, brzog toka rijeke veoma bogatog ribljim zajednicama i potamal, područje sporijeg toka odnosno nizvodni dio tekućice. Ihtiofauna rijeke Save broji 68 ribljih vrsta od kojih je 55 autohtono i 13 alohtono. Sava u Hrvatskoj ima pretežito obilježja ritrala te veliku biološku raznolikost zbog koje je uključena u ekološku mrežu Natura 2000. Od ribljih vrsta koje predstavljaju ciljeve očuvanja Natura 2000 mreže, na području Save u Republici Hrvatskoj obitava čak 9 vrsta koje su ujedno i endemi Save (ĆALETA i sur., 2019). To su: plotica (*Rutilus virgo* Heckel, 1852), tankorepa krkuša (*Romanogobio uranoscopus* Agassiz, 1828), mladica (*Hucho hucho*, Linnaeus, 1758), prugasti balavac (*Gymnocephalus schraetser* Linnaeus, 1758), velika pliska (*Alburnus sava* Bogutskaya, Zupančić, Jelić, Diripasko & Naseka, 2017), dunavska krkuša (*Gobio obtusirostris* Valenciennes, 1842), veliki ili balkanski vijun (*Cobitis elongata* Heckel & Kner, 1858), dunavska paklara (*Eudontomyzon vladkovi* Oliva & Zanandrea, 1959) i bjeloperajna krkuša (*Romanogobio vladkovi* Fang, 1943). Važno je naglasiti da je Sava stanište iznimno rijetke i ugrožene vrste koja se nalazi na Crvenom popisu slatkovodnih vrsta riba te pripada kategoriji osjetljivih (VU) vrsta, a to je kečiga (*Acipenser ruthenus* Linnaeus, 1758) (ĆALETA i sur., 2019; VUCIĆ, 2019).

Važnost Save leži i u ribolovu. Moderni, športsko-rekreativni i komercijalni ribolov nastali su iz tradicionalnog ribolova kukama, vršama, mrežama ili mušičarenjem poznatog stoljećima, kojim su se stanovnici okolnih mjesta bavili u svrhu opskrbe ribljim mesom kao jednim od glavnih, nepresušnih izvora hrane (SIMONOVIĆ i sur., 2015). Ribarstvo u Hrvatskoj pa tako i na Savi regulirano je kroz zakonske okvire, kako zbog ilegalnog ribolova i pretjeranog ulova ribe ne bi došlo do izbacivanja cijelog ekosustava iz ravnoteže (SIMONOVIĆ i sur., 2015; VUCIĆ, 2019). Najpoznatije i najbrojnije športsko-rekreativne

i komercijalne ribolovne vrste u Republici Hrvatskoj kojih ima i u rijeci Savi su: klen (*Squalius cephalus* Linnaeus, 1758), šaran (*Cyprinus carpio* Linnaeus, 1758), štika (*Esox lucius* Linnaeus, 1758), smuđ (*Sander lucioperca* Linnaeus, 1758), som (*Silurus glanis* Linnaeus, 1758), grgeč (*Perca fluviatilis* Linnaeus, 1758), plotica (*Rutilus virgo*), babuška (*Carassius gibelio* Bloch, 1782), mrena (*Barbus barbus* Linnaeus, 1758), deverika (*Abramis brama* Linnaeus, 1758), uklija (*Alburnus alburnus* Linnaeus, 1758), jez (*Leuciscus idus* Linnaeus, 1758) te bolen (*Leuciscus aspius*) (ANTONOVIC i TREER, 2015; SIMONOVIC i sur., 2015).

Problem zagađenja vode u blizini velikih gradova javlja se zbog velike količine različitog i opasnog otpada. Kvaliteta podzemnih voda rijeke Save ugrožena je u urbanim područjima i područjima intenzivne poljoprivredne proizvodnje, koja su smještena u aluvijalnim ravninama rijeke Save i njenih pritoka. Onečišćenje podzemnih voda rijeke Save zabilježeno je u četiri zemlje njezina slijeva: u Sloveniji u Savinjskoj i Krškoj kotlini, u Hrvatskoj na zagrebačkom području, na lokacijama Semberija i Lijeve polje u Bosni i Hercegovini te Mačva u Srbiji (ISRBC, 2014). Kroz Sloveniju rijeka Sava prolazi kroz brojna naseljena mjesta s razvijenim industrijskim postrojenjima te prima njihove otpadne vode iz tvornica i naselja. Na području Hrvatske kod Savskog Marofa ispuštaju se otpadne vode iz Plivinih postrojenja koja je 70-ih godina 20. stoljeća zagađivala organskim tvarima u istoj količini kao i grad od 150 tisuća stanovnika (MUNJKO, 1977). Na području grada Zagreba u Savi završavaju otpadne vode stanovništva, ali i velika količina industrijskih otpadnih voda od kojih su najzagađenije otpadne vode iz farmaceutske i kemijske industrije (tablica 2). Veliko zagađenje Save je i od mesne industrije „Sljeme“ koja se nalazi u Sesvetama. Zbog svega navedenoga rijeka Sava kod Ivanje Reke doseže najveći stupanj zagađenja. Nizvodno od Zagreba, kod grada Siska utječu sve otpadne vode stanovništva i industrijske otpadne vode od kojih su glavni zagađivači željezara i rafinerija. Sava je u Hrvatskoj najzagađenija u Zagrebu, Sisku i Slavskom Brodu (MUNJKO, 1977). Kao i sva druga zagađivala, plastika u okolišu završava otpadnim vodama tvornica, direktnim ispuštanjem kanalizacije, neuređenim komunalnim infrastrukturnama, neprikladnim lokacijama odlagališta otpada, intenzivnom poljoprivredom te nedovoljnim prikupljanjem i prečišćavanjem otpadnih voda stanovništva na lokalnoj razini.

Tablica 2. Opterećenje rijeke Save tvornicama na području Zagreba

(Izvor: ISCRB, 2014)

Naziv industrijske instalacije/pogona	Lokacija	Tretman otpadnih voda (DA/NE)	Ispuštanje u površinske vode (izravno/neizravno)	Ime recipijenta (rijeke)	Puštanje zagađenja u površinske vode, t/g
PLIVA HRVATSKA d.o.o. Pogon održavanje i energetika Savski Marof - tehnološka jedinica 2540	Savski Marof	DA	N	Sava	449 000
PAN PAPIRNA INDUSTRIJA d.o.o.	Zagreb	DA	N	Sava	396 000
HEP-PROIZVODNJA d.o.o. TE-TO ZAGREB	Zagreb	NE	I	Savica i Sava	8 900

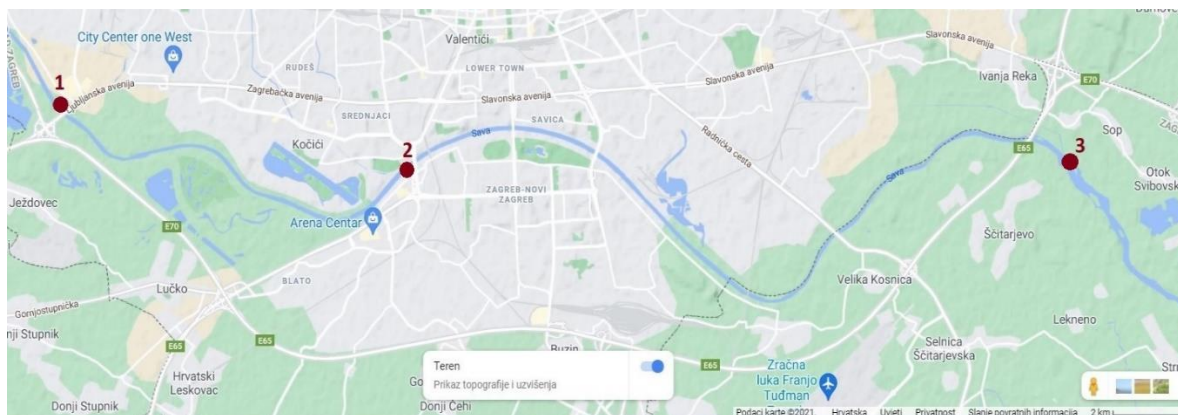
3.1.1. Terensko prikupljanje uzoraka

Analiza mikroplastike započinje uzorkovanjem nekog od medija poput vode, zraka, sedimenta, tla ili biote. Pravilno osmišljeno i provedeno prikupljanje podataka ključno je da bi se dobili pouzdani rezultati, ali nažalost još uvijek ne postoje standardizirane metode uzorkovanja. Svaka metoda ima prednosti i nedostatke, a najviše se koriste selektivno i skupno uzorkovanje te uzorkovanje smanjenim volumenom. Selektivno uzorkovanje karakterizira izvlačenje iz okoliša, primjerice sedimenta ili vode, predmeta koji su vidljivi golim okom pa se ova metode koristi većinom za prikupljanje većih čestica mikroplastike dok se manje ili heterogene čestice većinom zanemare. Uzorkovanje smanjenog volumena podrazumijeva da se volumen početnog uzorka smanjuje dok ne ostane samo količina potrebna za analizu, a veći dio uzorka se odbacuje što može biti nedovoljno točno zbog nejednolike raspodjele mikroplastike u početnom uzorku. Skupno uzorkovanje podrazumijeva da se kompletan uzorak koristi pri ispitivanju (CRAWFORD i QUINN, 2017).

Mikroplastika iz vode se većinom uzorkuje pomoću mreža, posuda ili boca za vodu. Kod horizontalnog uzorkovanja koriste se Manta mreže dok se za uzorkovanje vodenog stupca koriste Bongo mreže. Kod ispitivanja mikroplastike u sedimentu većinom se koristi površinskih 3-5 cm koji se mogu uzorkovati uz pomoć metalnih cilindara ili žlica, a sediment sa dna vodom tijela se može uzorkovati Ekmanovim ili Van Vennovim grabilom

(KERSHAW, 2015). Ponekad je za istraživanje mikroplastike potrebno uzorkovati i žive organizme poput riba, a to se većinom radi uz pomoć mreža, mamaca ili klopki.

Za istraživanje opterećenja rijeke Save plastikom na zagrebačkom području, provedeno je terensko uzorkovanje sedimenta i suspendiranog materijala iz vodenog stupca. Uzorci su prikupljeni na 3 točke: na ulazu Save u grad, u sredini grada i na izlazu Save iz grada da bi utvrdili postoji li, zbog opterećenja Save ispustom pročišćivača otpadnih voda i industrijskim postrojenjima, razlika u količini mikroplastike obzirom na točke. 15. srpnja 2021. godine prikupljeni su uzorci na točki 1 i 2 dok su uzorci sa točke 3 prikupljeni 18. srpnja 2021. godine. Točka 1 nalazi se u zapadnom dijelu grada Zagreba, otprilike 100 m uzvodno od Jankomirskog mosta sa pripadajućim koordinatama 45°47'36"N, 15°51'10"E. Točka 2 nalazi se otprilike 50 m nizvodno od potoka Vrapčak i oko 150 m uzvodno od Jadranskog mosta sa pripadajućim koordinatama 45°46'54"N, 15°56'59"E. Točka 3 nalazi se otprilike 100 m nizvodno od kanalskog ispusta pročišćivača otpadnih voda Grada Zagreba u istočnom dijelu grada sa pripadajućim koordinatama 45°47'01"N, 16°08'04"E. Točke su skupno prikazane na slici 7, a pojedinačno u poglavlju tabla 1 (slika 1.1.-1.3.).



Slika 7. Prikaz lokacija uzorkovanja

Kako bi se odredila prisutnost plastike u vodenoj suspenziji provedeno je uzorkovanje mrežicama. Mrežice su postavljene na dubinu od otprilike 30-40 cm te je kroz mrežice prolazio tok rijeke u trajanju od 30 min (slika 8). Po završetku uzorkovanja mrežice su pospremljene u plastične vrećice. Sadržaj mrežica je naknadno ispiran u posude i analiziran.



Slika 8. Uzorkovanje mrežicama na točki 3

Za određivanje prisutnosti plastike u sedimentu provedeno je uzorkovanje metalnim cilindrom. Cilindrom je uzorkovano 3-5 cm površinskog sloja sedimenta na četiri različita mjesta na svakoj točki uzorkovanja. Uzorkovan je sediment kontratoka zbog manje energije vode, a samim time i potencijalno veće koncentracije čestica mikroplastike; obala uz kontratok; obala uz tok rijeke Save te sediment iz toka rijeke kraj postavljenih mrežica (slika 9). Uzorci sedimenta su također pospremljeni u plastične vrećice za uzorke.



Slika 9. Uzorkovanje sedimenta metalnim cilindrom

29. srpnja 2021. godine uzvodno od točke 1, a nizvodno od mjesta ulijevanja rijeke Sutle u Savu kod Drenja Brdovečkog, uzorkovane su tri ribe. Na točki 1 (kod Jankomirskog mosta), uzorkovane su dvije. Na trećoj točki je uzorkovana jedna i to 14. kolovoza 2021. godine. Sve su jedinke riba klenovi (*Squalius cephalus*), a odmah nakon što su ulovljeni do daljnjih istraživanja pospremljeni su u zamrzivač.

3.2. Priprema uzoraka

Po dolasku u laboratorij Mineraloško-petrografskog zavoda Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, vrećice sa sedimentom i riječkom vodom, ukoliko je bila prisutna, prebačene su na sito veličine otvora mreže 2,5 mm da bi se izdvojile čestice sedimenta manje od 2,5 mm (slika 10).



Slika 10. Prosijavanje uzoraka

Čestice sedimenta promjera većeg od 2,5 mm vizualno su pregledane golim okom, a budući da nisu uočene nikakve plastične čestice, pospremljene su nazad u vrećice te su nakon sušenja pohranjene za mogućnost korištenja u budućim istraživanjima. Sediment promjera čestica manjih od 2,5 mm je prebačen u staklene čaše te je u svaki uzorak dodano po 50 ml vodikovog peroksida (H_2O_2) koncentracije 1:10. Nakon laganog miješanja, da bi ubrzali reakciju, dodano je još 30 ml vodikovog peroksida (H_2O_2) koncentracije 1:1. Vodikov peroksid je korišten da bi se uklonila organska tvar iz uzoraka te da ista kasnije ne bi smetala kod izdvajanja plastike.

Sadržaj mrežica ispiran je destiliranom vodom u staklene čaše te je u čaše dodavana ista koncentracija i količina vodikovog peroksida kao i kod sedimenta. Uzorci su nakon 24 sata profiltrirani preko crnog filter papira (slika 11). Sadržaj sa filter papira je ispran destiliranom vodom i vraćen u čaše za potrebe daljnjih analiza.



Slika 11. Filtriranje uzoraka

Nakon uklanjanja organske tvari, iz uzoraka je uklonjena karbonatna komponenta, radi sprečavanja potencijalne zamjene plastike sa karbonatima kod kasnijeg vizualnog pregleda uzoraka pod lupom. Prije uklanjanja karbonatne komponente, dio uzoraka je izdvojen za analizu određivanja udjela karbonatne komponente. Svi uzorci u staklenim čašama su tretirani sa 20 ml klorovodične kiseline (HCl) koncentracije 1:10 i 50 ml klorovodične kiseline (HCl) koncentracije 1:1. Nakon uklanjanja karbonata svi uzorci su profiltrirani, vraćeni u čaše i ostavljeni da se suše dva tjedna do daljnjih analiza.

Sve jedinke riba su otvorene te im je izvađen probavni sustav (slika 12). Riba su naknadno izvagane i izmjerene (prilog 1). U čaše sa probavnim sustavima riba je dodano oko 100 ml klorovodične kiseline (HCl) koncentracije 1:1, a nakon miješanja, dodano je još oko 300 ml koncentrirane 30 %-tne klorovodične kiseline (HCl) da bi se ubrzalo raspadanje, odnosno uklanjanje organske tvari. Nakon uklanjanja organske tvari, otopine iz čaša su profiltrirane preko bijelog filter papira uz pomoć vakuum pumpe; filter papiri su ostavljeni da se suše te su uzorci nakon sušenja spremni za vizualni pregled pod lupom.



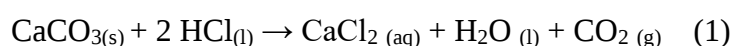
Slika 12. Uzorci probavnih sustava riba

3.3. Kalcimetrija

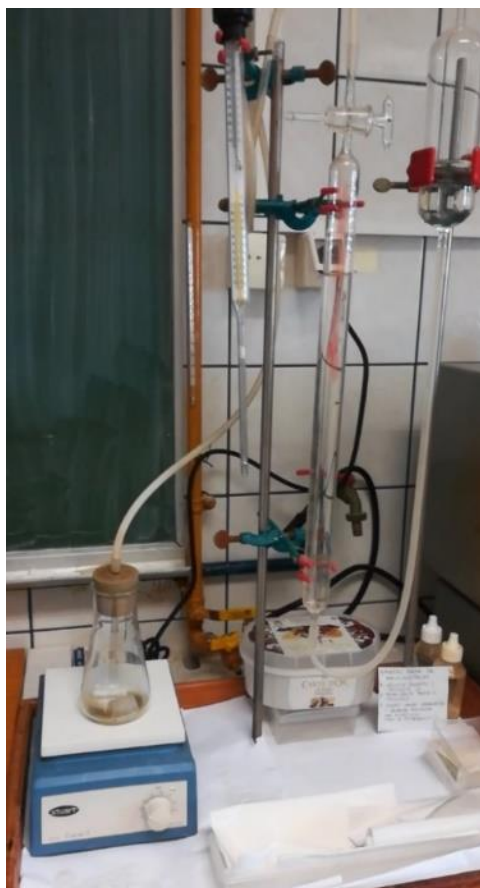
Volumetrijska kalcimetrija je rađena Scheiblerovom metodom da bi se odredio postotni udio karbonata u uzorcima sedimenta (slika 13). Od 9 uzorka sedimenta, koji nisu bili tretirani klorovodičnom kiselinom (HCl), na analitičkoj vagi se dva puta odmjerava po 1 g suhog sedimenta i prebacuje se u male plastične posudice.

Također, odvaga se i dva puta po 200 ml 100 %-tnog, čistog kalcijevog karbonata (CaCO_3) koji se koristi kao standard za kalibraciju uređaja, odnosno Scheiblerovog kalcimetra. Čisti kalcijev karbonat (CaCO_3) se stavi u Erlenmeyerovu tikvicu zajedno sa magnetom i čašicom u kojoj je 5 ml klorovodične kiseline (HCl) koncentracije 1:1. Na tikvicu se postavi gumeni čep koji cjevčicom povezuje tikvicu i kalcimetar te se sustav potpuno zatvara.

Nakon zatvaranja sustava potrebno je podesiti razinu vode u Mohrovoj bireti na 0. Pokretanjem magnetne miješalice, čašica sa klorovodičnom kiselinom se prevrće i počinje reakcija klorovodične kiseline i standarda, kojom se oslobađa CO_2 (1).



Volumen plina koji potiskuje vodu u Mohrovoj bireti dobije se razlikom očitavanja prije pokretanja magnetne miješalice i nakon 5 minuta, a izražava se u ml. Kod svakog mjerenja bitno je očitati trenutni tlak zraka i temperaturu u laboratoriju, jer se preko temperature i tlaka zraka očitava $F_{p,t}$ faktor koji se koristi u formuli za izračunavanje udjela karbonata (2). Udio karbonata mora iznositi $100 \% \pm 1 \%$ da bi uređaj bio dobro kalibriran. Isti postupak je ponavljan sa svim uzorcima sedimenta.



Slika 13. Volumetrijska kalcimetrija Scheiblerovom metodom

$$\%CaCO_3 = \frac{V(CaCO_3) \times \text{stehiometrijski faktor} \times F_{p,t} \text{ faktor}}{m(\text{uzorka})} \times 100 \quad (2)$$

3.4. Separacija mikroplastike

Nakon prikupljanja i pripreme uzoraka, potrebno je odvojiti mikroplastiku od svih ostalih organskih i anorganskih materijala. Tehnike koje se koriste za odvajanje mikroplastike od drugih tvari su vizualna separacija i flotacija mikroplastike (CRAWFORD i QUINN, 2017).

3.4.1. Vizualna separacija mikroplastike

Vizualna separacija uzoraka je najjednostavnija metoda identifikacije mikroplastike. Provođi se pomoću stereoskopa, lupe, mikroskopa ili se jednostavno pregledava golim okom, a mikroplastika se separira po fizičkim karakteristikama poput teksture, oblika, boje i drugih (HIDALGO-RUZ i sur., 2012; CRAWFORD i QUINN, 2017). Iako ova metoda

zahtijeva mnogo vremena, posebno za uzorke velikog volumena, u ispitivanjima se često provodi zbog nedostupnosti skupih analitičkih instrumenata, ali i kao preteča odnosno dopuna analitičkim metodama. Ova metoda identifikacije je najjeftinija i najpristupačnija, ali se u novijim istraživanjima ne koristi kao jedina metoda već se kombinira s metodama poput FTIR-a zbog njenih nedostataka poput subjektivnosti, potencijalne pristranosti i nedovoljnog znanja istraživača te mogućnosti pogrešne identifikacije uslijed degradacije mikroplastike. U ovom istraživanju za vizualni pregled i fotografiranje uzoraka korištena je lupa marke Zeiss Stemi 2000C (slika 14).



Slika 14. Lupa

3.4.2. Flotacija mikroplastike

Flotacija mikroplastike najčešća je upotrebljavana metoda separacije plastike, a najviše se koristi za uzorke sedimenta, ali se može koristiti i za uzorke koji ostanu na filter papiru nakon filtriranja uzoraka vode. Flotacija se radi na način da se u uzorak sedimenta doda otapina čija je gustoća veća od gustoće mikroplastike, a manja od gustoće sedimenta pa se onda čestice sedimenta zbog veće gustoće istalože na dnu dok čestice mikroplastike plivaju na površini. Najkorištenije otopine za flotaciju su: voda (H_2O), natrijev klorid ($NaCl$), natrijev jodid (NaI), cinkov klorid ($ZnCl_2$), cinkov bromid ($ZnBr_2$) i natrijev polivolfamat (SPT), a njihova sposobnost flotacije prikazana je u tablici 3. Natrijev klorid se koristi najviše, jer je jeftin, lako dostupan i netoksičan. Jedini nedostatak je njegova mala gustoća od $1,2 \text{ g/cm}^3$

pa čestice mikroplastike poput polioksimetilena (POM) ili polietilena tereftalata (PET), čija je gustoća veća od gustoće natrijevog klorida, ne plutaju na površini nego se istalože što dovodi do netočnih rezultata (HIDALGO-RUZ i sur., 2012).

Tablica 3. Sposobnost flotacije mikroplastike u otapalima

(Modificirano prema: PRATA i sur., 2018)

Polimeri	Gustoća gcm ⁻³	Voda 1 gcm ⁻³	NaCl 1,2 gcm ⁻³	NaI 1,6 gcm ⁻³	ZnBr ₂ 1,7 gcm ⁻³	ZnCl ₂ 1,5 gcm ⁻³	SPT 1-3,1 gcm ⁻³
PP	0,9-0,91	+	+	+	+	+	+
PE	0,92-0,97	+	+	+	+	+	+
PA	1,02-1,05	-	+	+	+	+	+
PS	1,04-1,1	-	+	+	+	+	+
PMA	1,17-1,20	-	+	+	+	+	+
PU	1,2	-	+	+	+	+	+
PVC	1,16-1,58	-	+/-	+	+	+/-	+
PVA	1,19-1,31	-	+/-	+	+	+	+
Poliesteri	1,24-2,3	-	-	+/-	+/-	+/-	+
PET	1,37-1,45	-	-	+	+	+	+
POM	1,41-1,61	-	-	+/-	+	+/-	+

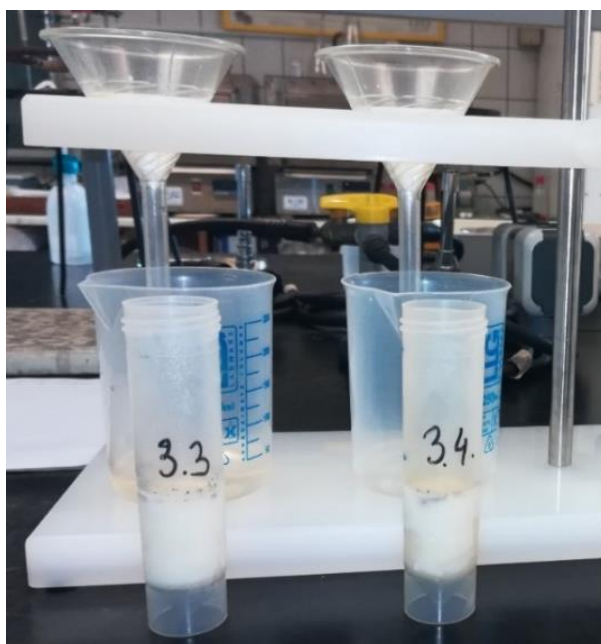
U novijim istraživanjima sve češće se koristi natrijev polivolfamat Na₆[H₂W₁₂O₄₀] ili SPT zbog velikog raspona gustoće od 1,0-3,1 g/cm³, ekološke prihvatljivosti i mogućnosti ponovnog upotrebljavanja otopine odnosno recikliranja otopine uparavanjem. Otapanjem praha SPT-a u destiliranoj vodi dobiva se otopina SPT-a, a najčešće se koristi gustoća otopine od 1,65 g/cm³ koja je korištena i u metodi flotacije u ovom istraživanju (SIX, 1999).

Uzorci dobiveni ispiranjem mrežica sastrugani su iz čaša, usitnjeni i izvagani (prilog 2). Iz čaša sa sedimentom uzeta je otprilike 1/6 uzorka i prebačena u porculanske posudice i stavljena u sušionik na 60 °C nekoliko sati na sušenje do konstantne mase te je od svakog uzorka odvagano 2 g sedimenta (prilog 3). Svi uzorci su prebačeni u plastične kivete radi lakše separacije mikroplastike na temelju gustoće SPT-om. Otopina SPT-a gustoće oko 2,00 g/cm³ je razrjeđivana destiliranom vodom do gustoće 1,65 g/cm³ koju smo očitali uz pomoć areometra.

U sve kivete sa uzorcima je dodano otopine SPT-a do 20 ml te su nakon toga kivete sa uzorcima postavljene u centrifugu, 5 min na 3000 okretaja, da bi se odvojila frakcija teža i lakša od 1,65 g/cm³. Nakon centrifuge, svi uzorci se stavljaju u zamrzivač na -18 °C do idućeg dana.

Gornji dio zaleđenih uzoraka u kojima se nalazi frakcija lakša od 1,65 g/cm³ se ispire, odnosno otapa, destiliranom vodom na bijele filter papire koji su prethodno izvagani (slika

15). Nakon što se prebaci sva laka frakcija na filter papire te je iste potrebno isprati nekoliko puta destiliranom vodom da bi se isprao sav SPT s uzorka, jer se SPT reciklira pa se na ovaj način kasnije može ponovno koristiti. Uzorci se suše jedan dan; potom se filter papiri s uzorcima ponovno važu da bi se dobila masa lake frakcije, a nakon toga su spremni za vizualni pregled pod lupom. Teža frakcija iz kiveta se filtrira uz pomoć vakuum pumpe, prebacuje u plastične vrećice i pohranjuje sa ostalim uzorcima koji se više ne analiziraju.



Slika 15. Zaleđeni uzorci SPT-a

3.5. Identifikacija mikroplastike

Nakon flotacije odvajanja uzoraka slijedi posljednja faza u procjeni mikroplastike – analize mikroplastike, a to je faza identifikacije odnosno determinacije mikroplastike. Dostupno je nekoliko analitičkih metoda identifikacije mikroplastike na temelju kemijskih svojstava polimera poput pirolitičko plinske kromatografije sa spektrometrijom masa (Py-GC-MS), Ramanove spektroskopije, infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR). U novije vrijeme se osim nabrojanih, za identifikaciju mikroplastike koriste i metode poput micro-FTIR-a, snimanja kvantnim kaskadnim laserima i mnoge druge. Identifikacija mikroplastike se radi uspoređivanjem poznatih referentnih spektara s dobivenim spektrima (YANG i sur., 2020). Ramanova spektroskopija i FTIR su metode vibracijske spektroskopije koje su vrlo točne i nisu destruktivne odnosno ne oštećuju niti uništavaju uzorak, a stvaraju spektre temeljene na propuštanju infracrvene svjetlosti kroz uzorak. Ramanova spektroskopija se temelji na svjetlosti koja se kod upadanja zrake infracrvenog zračenja na

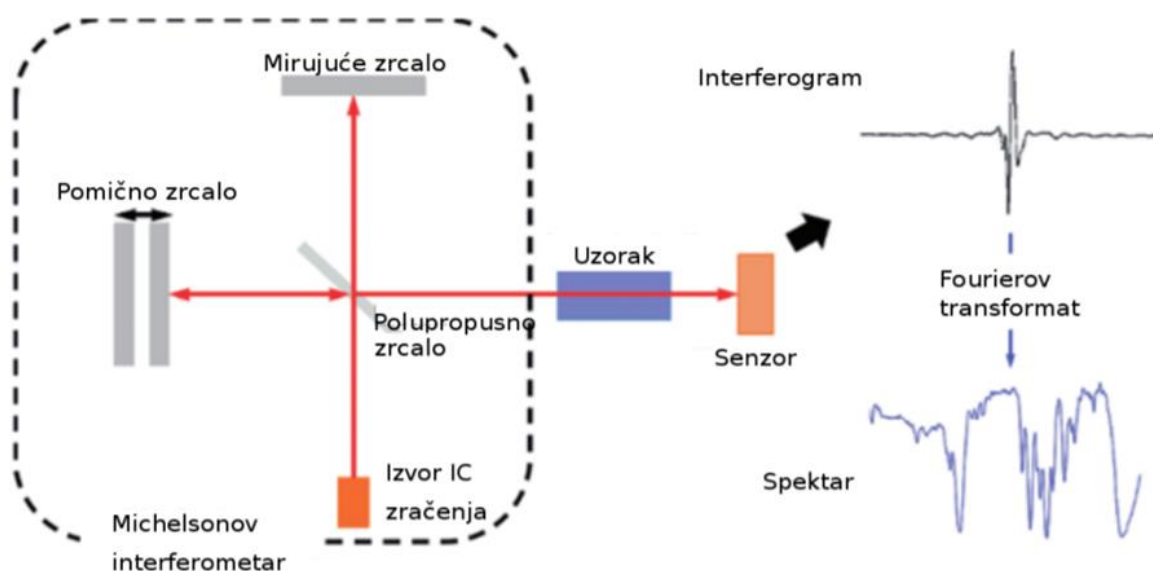
uzorak ne apsorbira već se rasprši, a za proučavanje mikroplastike bitno je Ramanovo nekoherentno raspršenje. Ono se prikuplja detektorom okomito na upadnu zraku te se napravi spektar sa karakterističnim valnim duljinama koji se onda uspoređuje sa referentnim spektrima za pojedinu vrstu mikroplastike. U odnosu na FTIR, ovom metodom se mogu ispitivati čestice vrlo male veličine, ali i deblji fragmenti. Pirolitičko plinska kromatografija sa spektrometrijom masa zasniva se na termičkoj razgradnji većih molekula velike molekularne mase u manje molekule koje karakterizira mala molekulaska masa u uvjetima vakuumu uz naknadno određivanje strukturnog sastava masenom spektroskopijom. Prednosti ove metode su mala količina uzorka, mogućnost identifikacije i aditiva iz mikroplastike, ali je metoda destruktivna, spora i ne pruža podatke o brojnosti, oblicima i veličini mikroplastike (PRATA i sur., 2018). Kvantni kaskadni laseri (QCL) počeli su se koristiti prije dva desetljeća kao srednji IR izvor svjetla. QCL-i predstavljaju unipolarne lasere koji se temelje na inter-pod-pojasnim prijelazima elektrona unutar poluvodičkog provodnog područja. Oni daju spektralne gustoće snage nekoliko redova veličine veće od termičkih izvora svjetlosti, poput globara, koji se uobičajeno koriste u FTIR spektrometrima. Karakterizira ih puno veća brzina snimanja i puno veće vidno polje (PRIMPKE i sur., 2020). Mikro-FTIR (μ -FTIR) snimanje omogućava automatsku identifikaciju mikroplastičnih čestica koncentriranih na membrani filtera bez pred sortiranja. Ova metoda značajno smanjuje vrijeme analize i povećanja točnost rezultata u uzorcima čestica manjih od 10 mm nepristranim mjerenjem. Bitno je da su čestice u uzorku tanje od 100 μ m. Može zabilježiti nekoliko tisuća spektara u jednom mjerenju (CHEN i sur., 2020).

3.5.1. FTIR - infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) jedna je od analitičkih metoda identifikacije mikroplastike kojom se omogućava jednostavno i brzo ispitivanje raznih uzoraka. FTIR-om se mjere vibracije unutar molekula pri prolasku infracrvenog zračenja kroz uzorak, a određena frekvencija vibracije unutar molekule jednaka je frekvenciji apsorbiranog infracrvenog zračenja (PAVIA i sur., 2001). Kad pustimo infracrveno zračenje na različitim frekvencijama, atomi prime energiju i počnu vibrirati oko ravnotežnih položaja, a mjerenjem količine apsorbiranog zračenja dobije se spektar apsorpcije koji nam daje uvid o molekularnoj strukturi uzorka (MOČINIĆ, 2014).

Snimanje FTIR-om započinje postavljanjem uzorka na površinu kristala nakon čega je bitno pritisnuti mehaničku prešu da bi se ostvario bolji kontakt između uzorka i kristala. Fourierova transformacija predstavlja način kojim se valni oblik pretvara u frekvencijski spektar i takva se transformacija izvodi uz pomoć računala koje onda prikazuje željeni spektar podataka (GÜNZLER i GREMLICH, 2006).

Na slici 16 prikazan je izgled sheme FTIR spektrometra i njegovi osnovni dijelovi: globalar, detektor i Michelsonov interferometar. Globalar predstavlja izvor infracrvenog zračenja, zagrijava se do oko 1500 K, a sastoji se od spirala ili štapića koji su napravljeni od silicijeva karbida. Michelsonov interferometar je jednostavan optički uređaj koji služi za opažanje spektra na način da proizvede specifičan signal koji u sebi ima zapise svih frekvencija infracrvenog zračenja, a koji se mjeri jako brzo. Sadrži polupropusno zrcalo koje primi primarnu infracrvenu zraku iz izvora (globalara) i razdvoji ju u dva snopa. Jedan snop propusti na pomično zrcalo koje se može kretati po optičkoj osi, a jedan reflektira na mirujuće zrcalo. Oba se snopa odbiju i ponovno vrate na polupropusno zrcalo. Signal koji izađe iz interferometra prođe kroz uzorak i registrira ga detektor te ga prevede u električni signal koji se zove interferogram. Matematičkim oblicima on se pretvori u spektar i to nazivamo Fourierovom transformacijom (GÜNZLER i GREMLICH, 2006).



Slika 16. Princip rada FTIR-a

(Izvor: DOMINIS, 2020)

Za potrebe identificiranja mikroplastike korišten je spektrometar marke Bruker Tensor 27 (slika 17) čiji spektar svjetlosnog odašiljača iznosi $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, a rezultati su obrađivani u software-u Opus version 6.5 također marke Bruker.



Slika 17. Tensor 27

4. REZULTATI

4.1. Kalcimetrija

Postotni udio karbonata u uzorcima sedimenta određen je Scheiblerovom metodom. Nakon kalibracije kalcimetra standardom, napravljena su paralelna, dvostruka mjerenja svih 9 uzorka da bi se dobili precizniji rezultati. Udio karbonata je određen u 9 uzoraka sedimenta te je izračunata srednja vrijednost udjela karbonata za svaku točku uzorkovanja (tablica 4). Na točki 1 prosječna vrijednost karbonata iznosi 38,22 %, a na točki 3 iznosi 37,88 %. Najveći udio karbonata prisutan je u uzorcima sa točke 2 te on iznosi 47,06 %.

Tablica 4. Pregled postotnog udjela karbonata po točkama uzorkovanja

Točka uzorkovanja	Naziv uzorka	Masa uzorka (g)	F _{p,t} faktor	Udio karbonata (%)	Srednja vrijednost udjela karbonata u dvostrukim mjerenjima za pojedini uzorak (%)	Srednja vrijednost udjela karbonata po točkama uzorkovanja (%)
1	1.1.x	1,0028	1,845	39,75	39,63	38,22
	1.1.y	1,0304	1,845	39,50		
	1.2.x	1,0115	1,845	38,58	38,85	
	1.2.y	1,0352	1,845	39,11		
	1.2.A.x	1,0421	1,845	36,23	36,18	
	1.2.A.y	1,0104	1,845	36,13		
2	2.1.x	1,0138	1,845	48,83	43,35	47,06
	2.1.y	1,0080	1,845	47,87		
	2.3.x	1,0058	1,845	48,39	49,04	
	2.3.y	1,0008	1,845	49,68		
	2.3.A.x	1,0007	1,839	48,06	48,78	
	2.3.A.y	1,0140	1,839	49,49		
3	3.1.x	1,0026	1,839	38,37	38,88	37,88
	3.1.y	1,0194	1,839	39,38		
	3.2.x	1,0009	1,839	37,19	38,00	
	3.2.y	1,0130	1,839	38,81		
	3.3.x	1,0133	1,839	35,91	36,76	
	3.3.y	1,0120	1,839	37,60		

4.2. Flotacija mikroplastike SPT-om

Za flotaciju mikroplastike je korišten SPT gustoće $1,65 \text{ g/cm}^3$. Masa lake frakcije za koju se pretpostavlja da je mikroplastika dobivena je oduzimanjem mase suhih filter papira sa lakom frakcijom od početne mase filter papira (prilog 4 i 5).

U uzorcima sedimenta mase 2 g prosječna masa lake frakcije iznosi: 0,0195 g (0,96 %) za točku 1; 0,0230 g (1,48 %) za točku 2 i 0,0315 g (1,54 %) za točku 3 što je pokazatelj da se količina mikroplastike u rijeci Savi povećava nizvodno od točke 1 prema točki 3 (tablica 5).

Tablica 5. Pregled masa lake frakcije dobivene SPT-om iz sedimenta

Točka uzorkovanja	Naziv uzorka	Masa lake frakcije (g)	Srednja vrijednost mase lake frakcije po točkama uzorkovanja (g)	Početna masa uzorka (g)	Prosječna masa uzorka po točki uzorkovanja (g)	Udio prosječne mase lake frakcije u prosječnoj masi uzorka po točkama uzorkovanja (%)
1	1.1.	0,0174	0,0195	2,0041	2,0235	0,96
	1.2.A.	0,0149		2,0127		
	1.3.	0,0127		2,0236		
	1.4.	0,0330		2,0534		
2	2.1.A.	0,0209	0,0230	2,0620	1,5505	1,48
	2.2.	0,0361		2,0886		
	2.3.A.	0,0217		2,0165		
	2.4.	0,0133		0,0348		
3	3.1.	0,0433	0,0315	2,0011	2,0421	1,54
	3.2.	0,0342		2,0811		
	3.3.	0,0237		2,0506		
	3.4.	0,0247		2,0356		

U uzorcima dobivenim iz stupca vode, na točki 1 prosječna masa lake frakcije iznosi 13,95 mg (3,1 % prosječne mase uzorka) dok na točki 3 prosječna masa lake frakcije iznosi 69,46 mg (10,85 % prosječne mase uzorka). Najveća prosječna masa lake frakcije, obzirom na prosječnu početnu masu uzorka korištenog u izdvajaju mikroplastike SPT-om, zabilježena je na točki 2, a iznosi 68,4 mg odnosno 25,33 % prosječne mase uzorka (tablica 6).

Tablica 6. Pregled masa lake frakcije dobivene flotacijom SPT-om iz stupca vode

Točka uzorkovanja	Naziv uzorka	Masa lake frakcije (mg)	Srednja vrijednost mase lake frakcije po točkama uzorkovanja (mg)	Početna masa uzorka (mg)	Prosječna masa uzorka po točki uzorkovanja (mg)	Udio prosječne mase lake frakcije u prosječnoj masi uzorka po točkama uzorkovanja (%)
1	1A	14,60	13,95	440,00	450,00	3,10
	1B	13,30		460,00		
2	2A	32,20	68,40	260,00	270,00	25,33
	2B	104,60		280,00		
3	3A	71,60	69,45	820,00	640,00	10,85
	3B	67,30		460,00		

4.3. Pregled uzoraka na lupi

Nakon flotacije, uzorci su vizualno pregledani na lupi. Kako je već ranije navedeno mikroplastika su plastična vlakna, filmovi i čestice veličine od 1-5 mm pa je vizualnim pregledom obuhvaćena samo mikroplastika tih dimenzija (HIDALGO-RUZ i sur., 2012; CRAWFORD i QUINN, 2017; FAHRENFELD i sur., 2018).

4.3.1. Brojnost i vrsta čestica mikroplastike obzirom na oblik

U uzorcima dobivenim iz vodenog stupca izbrojano je ukupno 44 čestice mikroplastike, od kojih je 28 (64 %) opisano kao vlakna dok su ostale čestice fragmenti. Najveći broj čestica izbrojan je na 1. točki dok je najmanje čestica bilo u uzorcima iz točke 2 (tablica 7).

Tablica 7. Broj izbrojanih čestica i vrsta čestice obzirom na oblik iz uzoraka vode

Točka uzorkovanja	Naziv uzorka	Broj čestica	Prosječni broj čestica po točkama uzorkovanja	Fragmenti	Vlakna
1	1A	11	9	4	7
	1B	7		2	5
2	2A	9	6	2	7
	2B	3		0	3
3	3A	9	7	5	4
	3B	5		3	2

U 12 uzoraka sedimenta, ukupno je izbrojano 89 mikroplastičnih čestica od kojih su 44 čestice (49 %) definirane kao vlakna, a 45 čestica (51 %) kao fragmenti. Prosječni broj

čestica po točkama iz uzoraka sedimenta povećava se nizvodno od točke 1 prema točki 3 (tablica 8).

Tablica 8. Broj izbrojanih čestica i vrsta čestice obzirom na oblik iz uzoraka sedimenta

Točka uzorkovanja	Naziv uzorka	Broj čestica	Prosječni broj čestica po točkama uzorkovanja	Fragmenti	Vlakna
1	1.1.	7	4,3	7	0
	1.2.A.	3		3	0
	1.3.	4		4	0
	1.4.	3		3	0
2	2.1.A.	1	4,5	1	0
	2.2.	6		0	6
	2.3.A.	7		4	3
	2.4.	4		0	4
3	3.1.	17	13,5	9	8
	3.2.	21		8	13
	3.3.	10		6	4
	3.4.	6		4	2

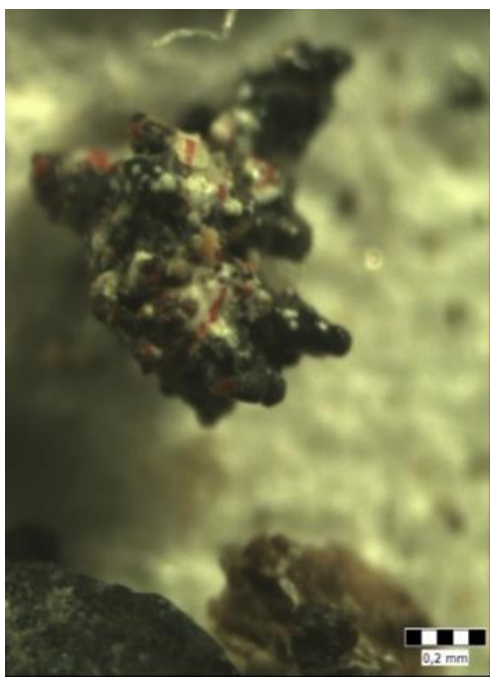
U 6 uzoraka riba, izbrojano je 7 čestica od kojih su 5 (71 %) definirana kao vlakna, a 2 (29 %) su fragmenti. Prosječni broj čestica po točkama uzorkovanja je najveći na točki 3, a najmanji na točki 2 (tablica 9).

Tablica 9. Broj izbrojanih čestica i vrsta čestice obzirom na oblik iz uzoraka riba

Točka uzorkovanja	Naziv uzorka	Broj čestica	Prosječni broj čestica po točkama uzorkovanja	Fragmenti	Vlakna
1	R1.1	2	1,3	0	2
	R1.2	1		0	1
	R1.3	1		0	1
2	R2.1	1	0,5	0	1
	R2.2	0		0	0
3	R3	2	2	2	0

4.3.2. Boja čestica mikroplastike

Fragmenti iz sedimenta su većinom smeđe ili crne boje, osim kod uzorka 1.2.A. koji je plave boje (tabla 2, slika 2.1.) i uzorka 3.4. koji je crno-crvene boje (slika 18). Vlakna su većinom crna, prozirna i crvena, a pronađeno je i jedno vlakno srebrne boje (tabla 2, slike 2.2. i 2.3.).



Slika 18. Crno-crveni fragment iz uzorka sedimenta 3.4.

Čestice dobivene iz vodenog stupca su većinom crne, bijele i bež boje, ali su pronađene i crvene te jedna plava čestica (tabla 3, slike 3.1. i 3.2.). Fragmenti i vlakna pronađeni u uzorcima riba su svi crne boje (slika 19).



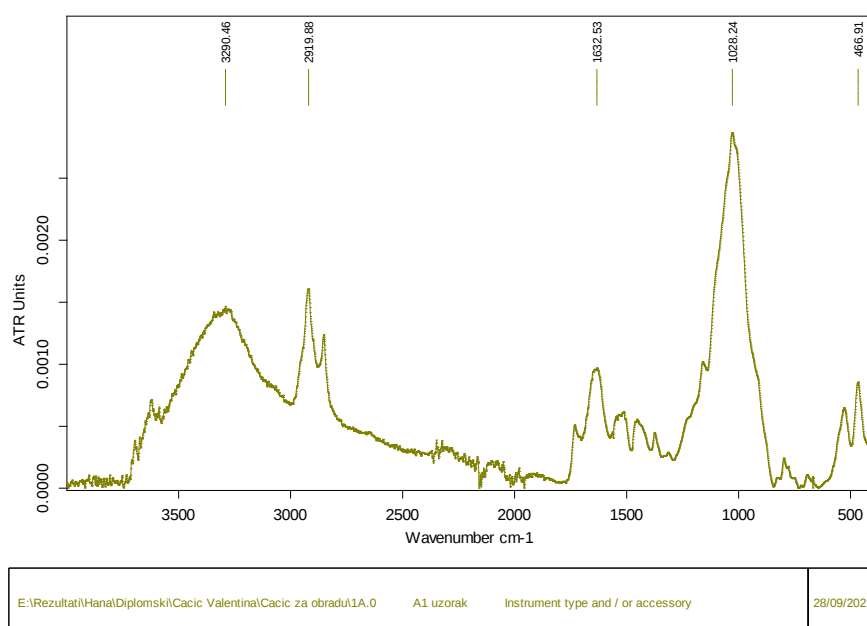
Slika 19. Crna čestica iz uzorka R2.1.

4.4. Determinacija plastike FTIR-om

Nakon flotacije mikroplastike i vizualnog pregleda na lupi, uzorci su snimani na FTIR-u. Rezultati dobiveni snimanjem na FTIR-u uspoređeni su sa računalnom bazom podataka programa Opus u kojem je snimanje i rađeno te literaturom JUNG i sur. (2018) gdje je definiran tip plastike obzirom na svoje specifične vrpce.

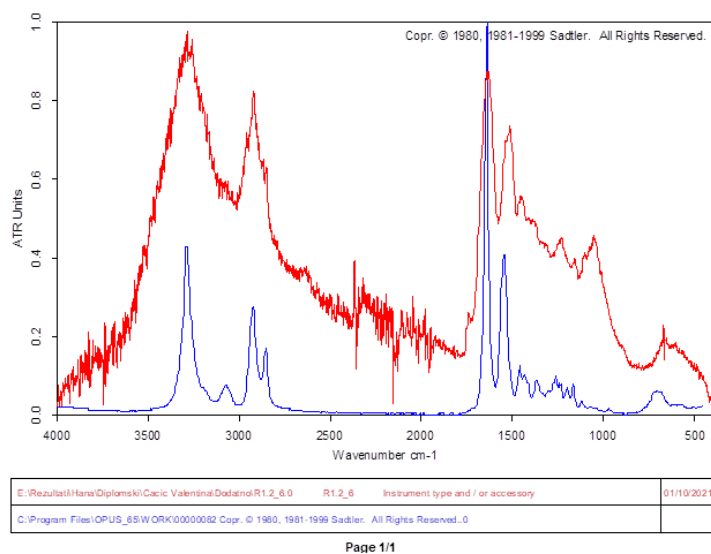
Od ukupno 12 uzoraka sedimenta, samo u dva uzorka i to uzorcima sa točke 3 (3.3. i 3.4.) postoji djelomično poklapanje dobivenih vrpca FTIR spektara i vrpca koje su definirane u literaturi dok su ostali uzorci neidentificirani. Uzorak 3.3. poklapa se u vrpcama a, b i f, ali nedostaju vrpce c, d, e i g dok se uzorak 3.4. poklapa u vrpcama a, b, c i f, ali nedostaju vrpce d, e i g koje prema JUNG i sur. (2018) definiraju strukturu etilen vinil acetata (EVA). Karakteristične vrpce za EVA su: 2917 cm^{-1} (a), 2848 cm^{-1} (b), 1740 cm^{-1} (c), 1469 cm^{-1} (d), 1241 cm^{-1} (e), 1020 cm^{-1} (f), 720 cm^{-1} (g). Dobiveni FTIR spektri uzoraka 3.3. i 3.4. prikazani su u tabli 5 (slika 5.2.).

Od ukupno 6 uzoraka suspendiranog materijala iz vode, mikroplastika nije detektirana niti na jednom analiziranom uzorku, ali u uzorcima sa prve točke uzorkovanja postoji određeno preklapanje vrpca dobivenog spektra sa literaturom. Na slici 20 je prikazan reprezentativan spektar za uzorke sa točke 1, a on se poklapa u vrpcama 3290 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 1632 cm^{-1} sa vrpcama a, b, i d koje prema JUNG i sur. (2018) definiraju strukturu najlona (tablica 10), ali nedostaju vrpce c, e, f, g, h, i te vrpca j.

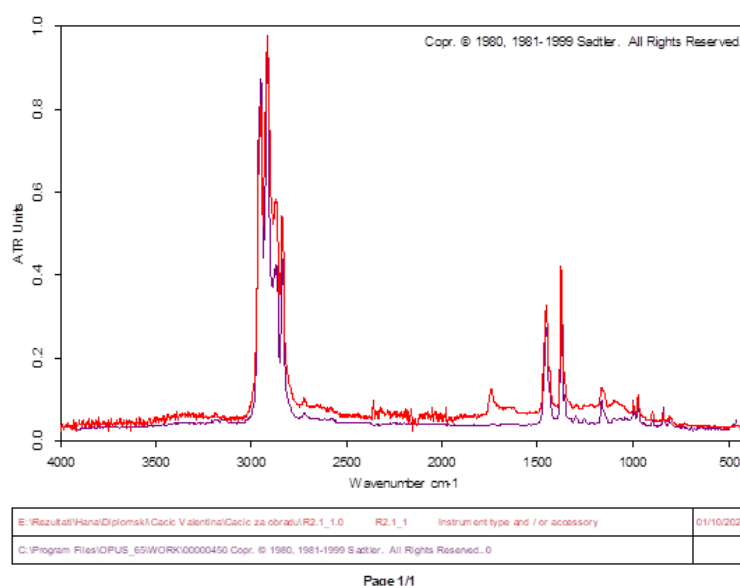


Slika 20. FTIR spektar reprezentativnog uzorka iz vodenog stupca za točku 1

Kod uzoraka riba bilo je moguće, zbog veličine i malog broja čestica, analizirati svaku pronađenu česticu pojedinačno. Od 7 analiziranih čestica, vrpce 3 čestica se poklapaju i sa računalnom bazom podataka (slike 21 i 22) i sa literaturom (tablica 10). Snimanjem na FTIR-u je utvrđeno da su čestice R1.1. i R1.2. okarakterizirane kao najlon, a njihova usporedba je prikazana u tabli 5 (slika 5.1.) dok je čestica R2.1. okarakterizirana kao polipropilen. Dobiveni FTIR spektri najlona iz uzorka R1.2. i propilena iz uzorka R2.1. prikazani su u tabli 4 (slika 4.1.-4.2.).



Slika 21. Prikaz FTIR spektra uzorka R1.2.(crvena linija) uspoređenog sa računalnom bazom podataka (plava linija)



Slika 22. Prikaz FTIR spektra uzorka R2.1. (crvena linija) uspoređenog sa računalnom bazom podataka (plava linija)

Tablica 10. Prikaz karakterističnih vrpci za najlon i polipropilen
(Izvor: JUNG i sur., 2018)

Vrsta polimera	Valni broj (cm^{-1})	Vibracija
Najlon	3298 (a)	N-H rastezanje
	2932 (b)	CH rastezanje
	2858 (c)	CH rastezanje
	1634 (d)	C=O rastezanje
	1538 (e)	NH savijanje, C-N rastezanje
	1464 (f)	CH ₂ savijanje
	1372 (g)	CH ₂ savijanje
	1274 (h)	NH savijanje, C-N rastezanje
	1199 (i)	CH ₂ savijanje
	687 (j)	NH savijanje, C=O savijanje
Polipropilen	2950 (a)	C-H rastezanje
	2915 (b)	C-H rastezanje
	2838 (c)	C-H rastezanje
	1455 (d)	CH ₂ savijanje
	1377 (e)	CH ₃ savijanje
	1166 (f)	CH savijanje, CH ₃ rastezanje, C-C rastezanje
	997 (g)	CH ₃ , CH ₃ savijanje, CH savijanje
	972 (h)	CH ₃ , C-C rastezanje
	840 (i)	CH ₂ , C-CH ₃ rastezanje
	808 (j)	CH ₂ , C-C rastezanje, C-CH rastezanje

5. RASPRAVA

Količina mikroplastike u uzorku može se izraziti kao masa po masi ili broj čestica po masi uzorka. U ovom radu količina pronađene mikroplastike iskazana je kao broj čestica po masi uzorka sedimenta, masi uzorka suspendiranog materijala iz vode i masi uzorka dobivenog iz riba. Izdvajanjem čestica uz pomoć natrijevog polivolfamata (SPT) dobivene su čestice gustoće manje od $1,65 \text{ g/cm}^3$ te se smatra da je to mikroplastika zbog svojih fizičkih karakteristika poput boje, oblika i veličine. Većina čestica snimljenih na FTIR-u nije identificirana ni uz pomoć literature ni računalne baze podataka, a razlog tome je moguća degradiranost plastike (CRAWFORD i QUINN, 2017).

U uzorcima sa točke 1 pronađeno je 17 čestica u 8 g sedimenta što odgovara oko 2125 čestica/kg sedimenta. U uzorcima sa točke 2 pronađeno je 18 čestica u 6,035 g sedimenta što odgovara oko 2983 čestica/kg sedimenta dok je u uzorcima sa točke 3 pronađeno 54 čestice u 8 g sedimenta što odgovara 6750 čestica/kg sedimenta. Uspoređujući točku 1 (ulaz Save u grad) i točku 2 (sredina grada) možemo uočiti da se količina pronađene mikroplastike bitno ne razlikuje dok uspoređujući točku 1 i 2 sa točkom 3 (izlaz Save iz grada) možemo uočiti povećanje količine mikroplastike od 300 % što ukazuje da rijeka Sava prolazeći od točke 2 prema točki 3 akumulira veliku količinu mikroplastike. Razlog takve velike razlike u količini pronađene mikroplastike je veće opterećenje rijeke Save u tom dijelu grada raznim industrijama i pročišćivačem otpadnih voda grada Zagreba. Sveukupno je pronađeno 89 čestica mikroplastike od kojih su 59 vlakna što je 66 %. U uzorcima sedimenta iz istraživanja koje je provedeno na rijekama Rajni i Maini, pronađeno je 228-3763 čestica/kg na rijeci Rajni te 786-1368 čestica/kg na rijeci Maini. U ovom istraživanju je pronađeno 2125-6750 čestica mikroplastike u kg uzorka što nam govori da rijeka Sava akumulira 2 ili 3 puta veće količine mikroplastičnog otpada od rijeka Rajne i Maine. U prilog tome govori i ako količinu mikroplastike u rijeci Savi usporedimo sa količinom mikroplastike u drugim europskim rijekama koje teku kroz milijunske gradove, poput portugalske rijeke Antuã-e gdje je pronađeno 3-629 čestica mikroplastike/kg ili engleske rijeke Temze u kojoj je pronađeno 600 čestica mikroplastike/kg (tablica 11). Možemo uočiti da je količina čestica u rijeci Savi oko 10 puta veća od one u Temzi ili Antuã-i. Nadalje, ako usporedimo istraživanja mikroplastike u azijskim i američkim rijekama, poput rijeka Wei (360-1320 čestica/kg), Yangtze (90-580 čestica/kg) i Atoyac (900-1633 čestice/kg), možemo uočiti da je količina plastike u ovim rijekama 4-10 puta manja od količine plastike u rijeci Savi (PELLER i sur., 2020).

Tablica 11. Količina mikroplastike iz sedimenta i vode u raznim rijekama svijeta.

(Modificirano prema PELLER i sur., 2020)

Ime rijeke ili jezera	Br. čestica mikroplastike u sedimentu (MP/kg)	Br. čestica mikroplastike u vodi (MP/L)
rijeka Atoyac, Meksiko	900-1633	/
rijeka Temza, Ujedinjeno Kraljevstvo	600	/
rijeka Antuã, Portugal	3-629	0,058-1,27
rijeka Nakdong, Južna Koreja	1970	0,293-4,76
rijeka Wei, Kina	360-1320	3,7-10,7
rijeka Yangtze, Kina	90-580	0,24-1,8
delta rijeke Rajne i Meuse u Nizozemskoj (kanali u Amsterdamu)	68- 10 500	48-187

U uzorcima dobivenim iz suspendiranog materijala iz vode je pronađeno 44 čestica mikroplastike od kojih su 17 vlakna što je 38,6 %. U uzorcima sa točke 1 pronađeno je ukupno 18 čestica u oko 8740 l vode protekle kroz mrežice, što odgovara 2×10^{-3} čestice/l uzorkovane vode. U uzorcima sa točke 2 pronađeno je 12 čestica u oko 6560 l vode protekle kroz mrežice, što odgovara 2×10^{-3} čestica/l, a u uzorcima sa točke 3 pronađeno je 14 čestica u oko 15 900 l vode što odgovara $8,8 \times 10^{-4}$ čestica/l vode protekle kroz mrežice. Na temelju ovih podataka možemo zaključiti da je količina mikroplastike suspendirana u vodi rijeke Save približno ujednačena obzirom na položaj točke uzorkovanja, ali je najmanja na točki 3. Istraživanjem suspendiranog materijala u vodi rijeke Temze na 4 lokacije dobiveni su podaci o prosječnom broju čestica (+/- standardna devijacija) iz litre uzorka. Na lokaciji 1 broj čestica bio je 128,1 ($\pm 50,8$), na lokaciji 2 broj čestica bio je 191,1 ($\pm 62,7$), na lokaciji 3 broj čestica bio je 59 ($\pm 148,4$) i na lokaciji 4 broj čestica bio je 225,8 ($\pm 88,6$). Na temelju ovih podataka možemo zaključiti da je rijeka Temza mnogo onečišćenija mikroplastikom od rijeke Save (HORTON i sur., 2017). Uspoređujući količinu mikroplastike iz vodenog stupca rijeke Save sa rijekama Antuã-om (0,058-1,27 čestica/l), Wei (3,7-10,7 čestica/l) ili Yangtze (0,24-1,8 čestica/l) možemo zaključiti da je količina mikroplastike u vodenom stupcu u rijeci

Savi u prosjeku oko 1000 puta manja od količine mikroplastike u vodenom stupcu navedenih rijeka.

Istraživanjem čestica izdvojenih iz vrste *Squalius cephalus* (klen) dobiveni su sljedeći rezultati: na točki 1 iz probavnog sustava spomenute ribe izdvojene su 4 čestice od kojih su dvije okarakterizirane FTIR-om kao najlon; na točki 2 iz probavnih sustava dvije ribe izdvojena je 1 čestica, FTIR-om okarakterizirana kao polipropilen dok su na točki 3 iz probavnog sustava jedne ribe izdvojene 2 čestice koje nisu identificirane FTIR-om. Prosječni broj čestica mikroplastike po ribi na točki 1 je 1,3; na točki 2 iznosi 0,5 dok na točki 3 iznosi 2 čestice po ribi. Na temelju dobivenih podataka možemo zaključiti da je količina plastike u kleni iz rijeke Save dosta ujednačena iako je na točki 3 ipak najveća što nam govori da je u tom dijelu grada prisutna veća količina mikroplastičnog otpada. Sveukupno je pronađeno 7 čestica mikroplastike od kojih su 5 vlakna što je 71 %. U istraživanju koje je provedeno na rijekama Seini i Marni analizirano je 37 želudaca vrste *S. cephalus* te je pronađeno 11 čestica od kojih su 4 bili fragmenti, a 7 obojena vlakna. Od 37 ispitanih riba njih 4 je progutalo plastične čestice, a to je u prosjeku 2,75 čestica mikroplastike po ribi (COLLARD i sur., 2017). U drugom istraživanju klene iz rijeke Seine i Marne, 15 % jedinki progutalo je barem jednu plastičnu česticu. Od 70 čestica 18 ih je okarakterizirano plastikom, od kojih je 15 bilo vlakana i 3 fragmenta (COLLARD i sur., 2018). Uspoređujući rezultate istraživanja provedenih na rijekama Seini i Marni iz 2017. godine u kojima količina čestica po ribi u prosjeku iznosi 2,75 te rezultate istraživanja provedenog na rijeci Savi u kojima količina čestica po ribi u prosjeku iznosi 0,5-2 možemo zaključiti da količina mikroplastičnih čestica iz klene iz rijeke Save još uvijek manja od one iz klene iz Seine i Marne.

6. ZAKLJUČAK

Istraživanjem mikroplastike u sedimentu, ribama i suspendiranom materijalu iz vode, koje je provedeno na rijeci Savi na zagrebačkom području na točki 1 (ulaz Save u grad), točki 2 (sredina grada) i točki 3 (izlaz Save iz grada) dobiveni su rezultati na temelju kojih su donijeti slijedeći zaključci:

- Uspoređujući točke 1, 2 i 3 možemo uočiti da se količina pronađene mikroplastike u uzorcima sedimenta bitno razlikuje. Točke 1 i 2 imaju slične količine mikroplastike u sedimentu dok uspoređujući prve dvije točke sa točkom 3 možemo uočiti povećanje količine mikroplastike od 300 % što ukazuje da rijeka Sava prolazeći od točke 2 prema točki 3 akumulira veliku količinu mikroplastike.
- Količina plastike u klenu iz rijeke Save dosta je ujednačena iako je na točki 3 ipak najveća što je u skladu s povećanim brojem mikroplastičnih čestica detektiranih u sedimentu.
- Na temelju dobivenih podataka možemo zaključiti da je količina mikroplastike suspendirana u vodi rijeke Save približno ujednačena obzirom na položaj točke uzorkovanja, ali je najmanja na točki 3.
- Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) je utvrđeno da su glavne vrste mikroplastike iz uzoraka po sastavu polipropilen (PP) i poliamid (PA) odnosno najlon.
- Ustanovljeno je da je dominantan oblik mikroplastike vlakno, a zatim fragmenti. Većina čestica mikroplastike crne je boje, a pronađene su i čestice crvene, plave, bež i srebrne boje.
- Uspoređujući dobivene rezultate sa drugim europskim i svjetskim rijekama poput rijeka Rajne, Seine, Antuã-e, Temze, Yangtze, Atoyac i dr., količina mikroplastike u ribama i vodenom stupcu je manja od količine mikroplastike pronađene u navedenim rijekama dok je količina mikroplastike u sedimentu u rijeci Savi 2-10 puta veća od količine mikroplastike u sedimentu navedenih rijeka te na temelju ovih podataka možemo zaključiti da je sediment rijeke Save zagađen mikroplastikom iako je ona u ribama i vodenom stupcu zastupljena u manjim količinama.

7. LITERATURA

- ALIMBA C.G., FAGGIO C. (2019): Microplastics in the marine environment: Current trends in environmental pollution and mechanisms of toxicological profile. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 68, 61–74.
- ANTONOVIĆ, I., TREER, T. (2015): A review of freshwater ichthyofauna research published in the Croatian journal of fisheries since 1938. *Croatian Journal of Fisheries*, 73 (4), 176-182.
- CARR, S.A., LIU, J., TESORO, A.G. (2016): Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants, *Water Res.* 91, 174–182.
- CHEN, Y., WEN, D., PEI, J., FEI, Y., OUYANG, D., ZHANG, H., LUO, Y. (2020): Identification and quantification of microplastics using Fourier Transform Infrared Spectroscopy: current status and future prospects. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, Volume 18, 2020, 14-19.
- COLLARD F., GASPERI J., GILBERT B., EPPE G., ROCHER V., AZIMI S., TASSIN B. (2017): Occurrence of anthropogenic particles in the fish *Squalius cephalus* from the Seine and Marne Rivers, 15th International Conference on Environmental Science and Technolog, Greece.
- COLLARD, F., GASPERI, J., GILBERT, B., EPPE, G., AZIMI, S., ROCHER, V., TASSIN, B. (2018): Anthropogenic particles in the stomach contents and liver of the freshwater fish *Squalius cephalus*. *Science of The Total Environment*, 643, 1257–1264.
- CRAWFORD, B., QUINN, B. (2017): *Microplastic Pollutants*, Elsevier, 2017., 336.
- ČATIĆ, I. (2006): 100 godina sintetske plastike, *Polimeri*, 27(2) , 84.
- ČALETA, M., MARČIĆ, Z., BUJ, I., ZANELLA, D., MUSTAFIĆ, P., DUPLIĆ, A., HORVATIĆ, S. (2019): A review of extant Croatian freshwater fish and lampreys - Annotated list and distribution. *Croatian Journal of Fisheries*, 77, 137-234.
- DOMINIS, M. (2021): Zagađenje mikroplastikom u sedimentu šelfa Sicilije i Toskanskog otočja, Zagreb, 78.
- ERIKSEN, M., MASON, S., WILSON, S., BOX, C., ZELLERS, A., EDWARDS, W., FARLEY, H., AMATO, S. (2013): Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes, *Mar. Pollut. Bull.* 77, 177–182.

- FAHRENFELD, N. L., ARBUCKLE-KEIL, G., NADERI BENI, N., BARTELT-HUNT, S. L. (2018): Source tracking microplastics in the freshwater environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*.
- FILHO, W. L., SAARI, U., FEDORUK, M., IITAL, A., MOORA, H., KLÖGA, M., VORONOVA, V. (2019): An Overview of the Problems Posed by Plastic Products and the Role of Extended Producer Responsibility in Europe, *Journal of Cleaner Production*. 214, 550-558.
- GASPERČIĆ, I. (2010): Prilozi za povijest industrije plastike u Hrvatskoj: proizvodnja poli(vinil-klorida), *Polimeri* 31, 77-79.
- GÜNZLER, H., GREMLICH, H.U. (2006): Uvod u infracrvenu spektroskopiju, *Školska knjiga*, Zagreb, 288.
- HIDALGO-RUZ, V., GUTOW, L., THOMPSON, R.C. i sur. (2012): Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environmental science & technology* 46 (6), 3060–3075.
- HORTON, A. A., SVENDSEN, C., WILLIAMS, R. J., SPURGEON, D. J., LAHIVE, E. (2017): Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK – Abundance, sources and methods for effective quantification. *Marine Pollution Bulletin*, 114(1), 218–226.
- HORTON, A. A., WALTON, A., SPURGEON, D. J., LAHIVE, E., SVENDSEN, C. (2017): Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment*, 586, 127–141.
- IMHOF, H.K., IVLEVA, N.P., SCHMID, J., NIESSNER, R., LAFORSCH, C. (2013): Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Curr. Biol.* 23, R867–R868.
- JANOVIĆ, Z. (1997): Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 513.
- JUNG, M. R., HORGAN, F. D., ORSKI, S. V., RODRIGUEZ C., V., BEERS, K. L., BALAZS, G. H., JONESC, T. T., WORKD, T. M., BRIGNACE, K. C., ROYERF, S. J., HYRENBACHA, K. D., JANSENA, 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.
- KERSHAW, P. J. (2015): Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment, *GESAMP*, 90, 96.

- LU, Y., ZHANG, Y., DENG, Y., JIANG, W., ZHAO, Y., GENG, J., DING, L., REN, H. (2016): Uptake and accumulation of polystyrene microplastics in zebrafish (*Danio rerio*) and toxic effects in liver. *Environ. Sci. Technol.* 50, 4054–4060.
- MILAČIĆ, R., ŠČANČAR J., PAUNOVIĆ, M. (2014): The Sava river, *The Handbook of Environmental Chemistry*, 31, 19-24
- MOČINIĆ, S., ZUBIN FERRI, T. (2014): FT-IR spektroskopska analiza prapovijesne keramike iz Osora, *Histria archaeologica*, 44 (44), 5-30
- MUNJKO I. (1977.): Rezultati određivanja ulja i fenola u površinskim vodama sliva rijeke Save, laboratorij za kontrolu voda „INA-OKI“, Zagreb, 80-86.
- OLIVEIRA, M., RIBEIRO, A., HYLLAND, K., GUILHERMINO, L. (2013): Single and combined effects of microplastics and pyrene on juveniles (0+ group) of the common goby *Pomatoschistus microps* (Teleostei, Gobiidae). *Ecol. Indic.* 34, 641–647.
- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. (2001): *Introduction to Spectroscopy*, Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, 578.
- PAVLOVIĆ, G., PROHIĆ, E., TIBLJAŠ D. (2004): Statistical assessment of geochemical pattern in overbank sediments of the river Sava, Croatia. *Environmental Geology*, 46, 132–143.
- PELLER, J. R., NELSON, C. R., BABU, B. G., ICEMAN, C., KOSTELNIK, E. (2020): A Review of Microplastics in Freshwater Environments: Locations, Methods, and Pollution Loads. *Contaminants in Our Water: Identification and Remediation Methods*, 65–90.
- PRIMPKE, S., GODEJOHANN, M., GERDTS, G. (2020): Rapid Identification and Quantification of Microplastics in the Environment by Quantum Cascade Laser-Based Hyperspectral Infrared Chemical Imaging. *Environmental Science & Technology*.
- PINE, S.H. (1994): *Organska kemija*, Školska knjiga, 1203.
- PRATA, J. C., DA COSTA, J. P., DUARTE, A. C., ROCHA-SANTOS, T. (2018): Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: a critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 110, 24-25.
- PRAVILNIK O AMBALAŽI I OTPADNOJ AMBALAŽI NN 144/20
- RILLIG, M. C. (2012): Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? *Environmental Science & Technology*, 46(12), 6453–6454.

- RODRIGUES, M. O., ABRANTES, N., GONÇALVES, F. J. M., NOGUEIRA, H., MARQUES, J. C., GONÇALVES, A. M. M. (2019): Impacts of plastic products used in daily life on the environment and human health: what is known? *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 103239.
- ROCHMAN, C.M. (2020): The story of plastic pollution: From the distant ocean gyres to the global policy stage. *Oceanography* 33(3), 60–70.
- SARIJAN, S., AZMAN, S., SAID, M. I. M., JAMAL, M. H. (2020): Microplastics in freshwater ecosystems: a recent review of occurrence, analysis, potential impacts, and research needs. *Environmental Science and Pollution Research*.
- SIMONOVIĆ, P., POVŽ, M., PIRIA, M., TREER, T., ADROVIĆ, A., ŠKRIJELJ, R., NIKOLIĆ, V., SIMIĆ, V. (2015): Ichthyofauna of the River Sava System. U: MILAČIĆ, R. i sur. (eds.): *The Sava River, The Handbook of Environmental Chemistry*, 31, 372-376.
- SIX, J., (1999): Recycling of sodium polytungstate used in soil organic matter studies. *Soil Biology and Biochemistry*. 31 (8), 1193–1196.
- UKIĆ, Š., KUČIĆ GRGIĆ, D., CVETNIĆ, M. (2021): Plastika- ekološki aspekti, *Osvježimo znanje* 70 (7-8), 450-451.
- VAN CAUWENBERGHE, L., VANREUSEL, A., MEES, J., JANSSEN, C.R. (2013): Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environ. Pollut.* 182, 495–499.
- VELIĆ, J., SAFTIĆ, B. (1991): Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits between Zaprešić and Samobor. *Geološki vjesnik*, 44, 69-82.
- WATKINS, L., MCGRATTAN, S., SULLIVAN, P. J., & WALTER, M. T. (2019). The effect of dams on river transport of microplastic pollution. *Science of The Total Environment*, 664(2019), 834-840.
- XU, Q., XING, R., SUN, M., GAO, Y., AN, L. (2020): Microplastics in sediments from an interconnected river-estuary region. *Science of The Total Environment*, 729, 139025.
- YANG, L., ZHANG, Y., KANG, S., WANG, Z., WU, C. (2020): Microplastics in freshwater sediment: A review on methods, occurrence, and sources. *Science of The Total Environment*, 754 (2021), 17.
- ZAKON O GOSPODARENJU OTPADOM NN 54/21
- ZAKON O ZAŠTITI PRIRODE NN 127/19

INTERNETSKI IZVORI:

- HABDIJA, I. (2008): studija Ekološko istraživanje površinskih kopnenih voda u hrvatskoj prema kriterijima okvirne direktive o vodama, Zagreb.
Dostupno na : https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/ekolosko_istrazivanje_povrsinskih_kopnenih_voda.pdf (pristupljeno 7. 10. 2021.)
- ISRBC, (2014): Plan upravljanja slivom rijeke Save.
Dostupno na: <https://www.savacommission.org/> (pristupljeno 15.11.2021.)
- ISRBC, (2016): 2nd Sava River Basin analysis report.
Dostupno na : <https://www.savacommission.org/> (pristupljeno 15. 11. 2021.)
- REUTER, G. (2011): Plastika postaje „zelena“, die Deutsche Welle
Dostupno na : <https://www.dw.com/hr/plastikapostaje-zelena/a-15231252> (pristupljeno 8. 11. 2021.)
- ROUCH, A. D. (2021): Plastic future: How to reduce the increasing environmental footprint of plastic packaging, Clarendon Policy & Strategy Group Working Paper Series, Working Paper No. 11, Melbourne, Australia.
Dostupno na : https://www.researchgate.net/publication/337506127_Plastic_future_How_to_reduce_the_increasing_environmental_footprint_of_plastic_packaging (pristupljeno 17. 10. 2021.)
- VUCIĆ, M. (2019): Istraživanje riba u rijeci Savi – Ihtiofauna Save (preliminarni izvještaj). Zagreb.
Dostupno na: <https://pp-lonjsko-polje.hr/wp-content/uploads/2020/11/Ihtiofauna-Save-2019.pdf> (pristupljeno 19. 09. 2021.)
- [1] <https://www.britannica.com/technology/history-of-technology/atomic-power#ref368075> (pristupljeno: 18. 9. 2021.)
- [2] <https://jezikoslovac.com/word/7od1> (pristupljeno 18. 9. 2021.)
- [3] <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/how-is-plastic-made.aspx> (pristupljeno 18. 9. 2021.)
- [4] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=49183> (pristupljeno 30. 9. 2021.)
- [5] <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/> (pristupljeno 30. 9. 2021.)

- [6] <https://www.mi-plast.eu/hr/kruzna-ekonomija/bioplastika> (pristupljeno 15. 11. 2021.)
- [7] <https://echa.europa.eu/hr/hot-topics/microplastics> (pristupljeno 22. 9. 2021.)
- [8] <https://www.mingo.hr/public/Poduzetnistvo/107-vodic-zastita-okolisa-lowresfinalweb.pdf> (pristupljeno 22. 9. 2021.)
- [9] https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_hr (pristupljeno 22. 9. 2021.)
- [10] <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20181116STO19217/mi-kroplastika-izvori-posljedice-rjesenja> (pristupljeno 22. 9. 2021.)
- [11] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019L0904&from=HR> (pristupljeno 22. 9. 2021.)
- [12] <https://www.bohinj.si/atrakcije/slap-savica/> (pristupljeno 28. 9. 2021.)
- [13] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=54730> (pristupljeno 28. 9. 2021.)
- [14] <https://www.voda.hr/hr/novosti/sava-rijeka-s-najduljim-vodotokom-u-hrvatskoj> (pristupljeno 28. 9. 2021.)

8. POPIS SLIKA

Slika 1. Prikaz rasta proizvodnje plastike	2
Slika 2. Upotreba plastike u proizvodnim granama	5
Slika 3. Upotreba plastike ovisno o vrsti.....	6
Slika 4. Razgradnja bioplastike	11
Slika 5. Slijev rijeke Save	15
Slika 6. Geološka struktura slijeva rijeke Save	16
Slika 7. Prikaz lokacija uzorkovanja	20
Slika 8. Uzorkovanje mrežicama na točki 3.....	21
Slika 9. Uzorkovanje sedimenta metalnim cilindrom	21
Slika 10. Prosijavanje uzoraka	22
Slika 11. Filtriranje uzoraka	23
Slika 12. Uzorci probavnih sustava riba.....	24
Slika 13. Volumetrijska kalcimetrija Scheiblerovom metodom.....	25
Slika 14. Lupa	26
Slika 15. Zaleđeni uzorci SPT-a.....	28
Slika 16. Princip rada FTIR-a	30
Slika 17. Tensor 27	31
Slika 18. Crno-crveni fragment iz uzorka sedimenta 3.4.	36
Slika 19. Crna čestica iz uzorka R2.1.....	36
Slika 20. FTIR spektar reprezentativnog uzorka iz vodenog stupca za točku 1.....	37
Slika 21. Prikaz FTIR spektra uzorka R1.2.(crvena linija) uspoređenog sa računalnom bazom podataka (plava linija).....	38
Slika 22. Prikaz FTIR spektra uzorka R2.1. (crvena linija) uspoređenog sa računalnom bazom podataka (plava linija).....	38

9. POPIS TABLICA

Tablica 1. Kategorizacija plastike po veličini čestica	4
Tablica 2. Opterećenje rijeke Save tvornicama na području Zagreba.....	19
Tablica 3. Sposobnost flotacije mikroplastike u otapalima.....	27
Tablica 4. Pregled postotnog udjela karbonata po točkama uzorkovanja	32
Tablica 5. Pregled masa lake frakcije dobivene SPT-om iz sedimenta.....	33
Tablica 6. Pregled masa lake frakcije dobivene flotacijom SPT-om iz stupca vode.....	34
Tablica 7. Broj izbrojanih čestica i vrsta čestice obzirom na oblik iz uzoraka vode.....	34
Tablica 8. Broj izbrojanih čestica i vrsta čestice obzirom na oblik iz uzoraka sedimenta	35
Tablica 9. Broj izbrojanih čestica i vrsta čestice obzirom na oblik iz uzoraka riba	35
Tablica 10. Prikaz karakterističnih vrpca za najlon i polipropilen.....	39
Tablica 11. Količina mikroplastike iz sedimenta i vode u raznim rijekama svijeta.....	41

10. TABLE

Tabla 1

Slika 1.1. Prikaz lokacije uzorkovanja na točki 1: 100 m uzvodno od Jankomirskog mosta

Slika 1.2. Prikaz lokacije uzorkovanja na točki 2: 50 m nizvodno od potoka Vrapčak i 150 m uzvodno od Jadranskog mosta.

Slika 1.3. Prikaz lokacije uzorkovanja na točki 3: 100 m nizvodno od kanalskog ispusta pročišćivača otpadnih voda Grada Zagreba u Hrušćici.

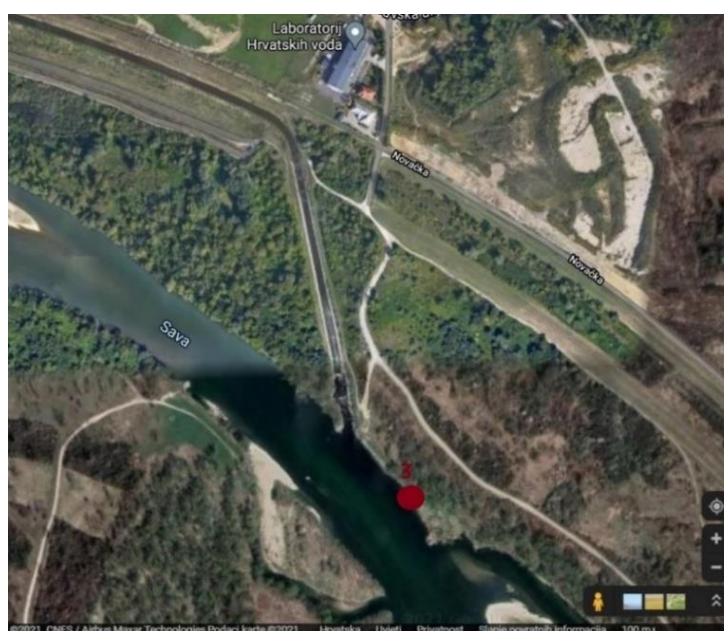
TABLA 1.



Slika 1.1.



Slika 1.2.



Slika 1.3

Tabla 2

Slika 2.1. Prikaz plavog fragmenta iz uzorka 1.2.A.

Slika 2.2. Prikaz crvenog vlakna iz uzorka 2.2.

Slika 2.3. Prikaz srebrnog vlakna iz uzorka 3.3.

TABLA 2.



Slika 2.1.



Slika 2.2.



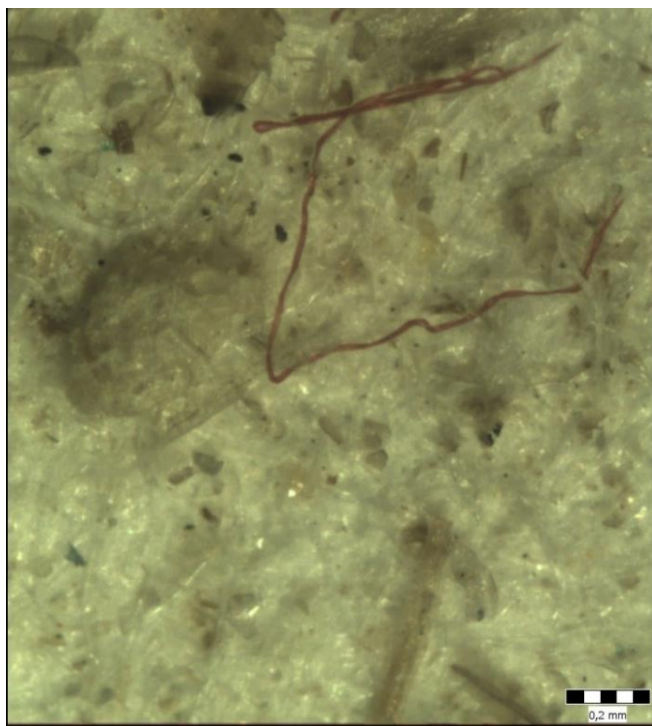
Slika 2.3.

Tabla 3.

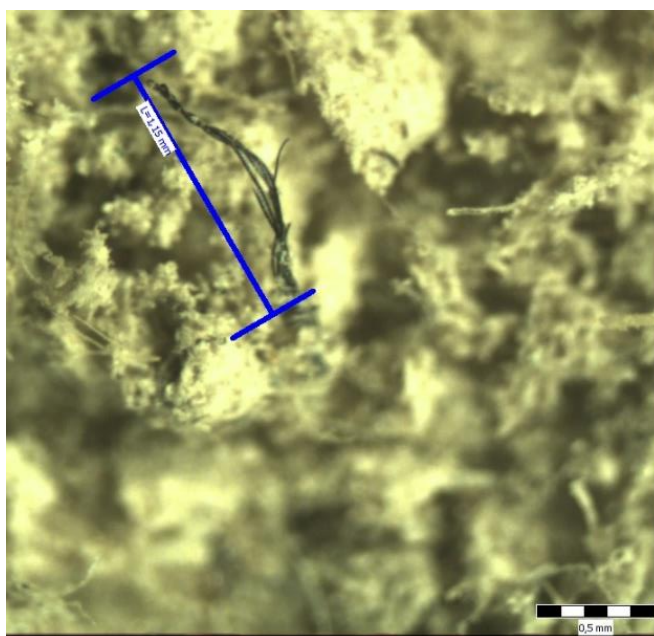
Slika 3.1. Prikaz crvenog vlakna iz uzorka 1A.

Slika 3.2. Prikaz crnog vlakna iz uzorka 2B.

TABLA 3.



Slika 3.1.



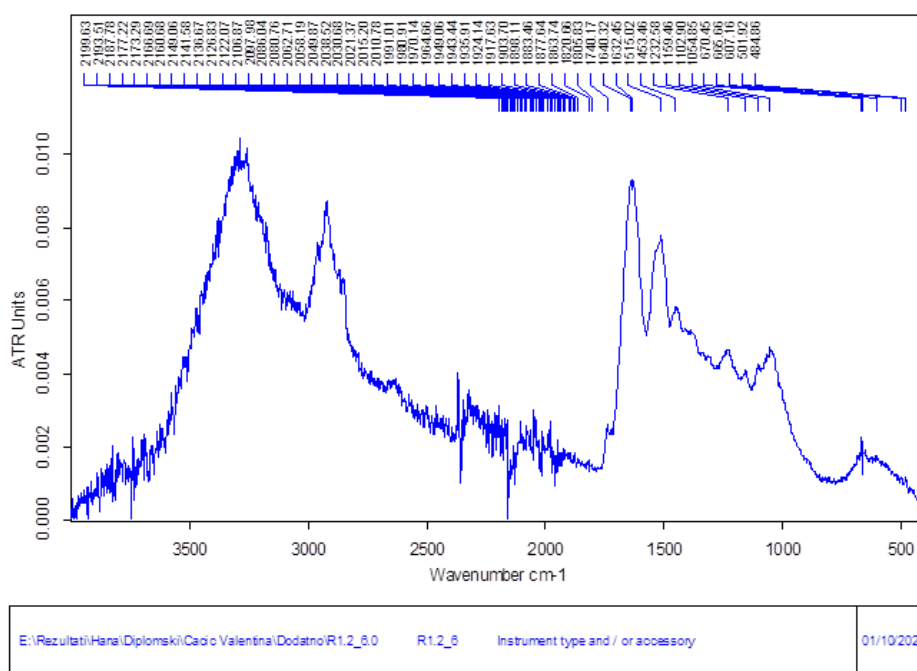
Slika 3.2.

Tabla 4.

Slika 4.1. Prikaz FTIR spektra najlona iz uzorka R1.2.

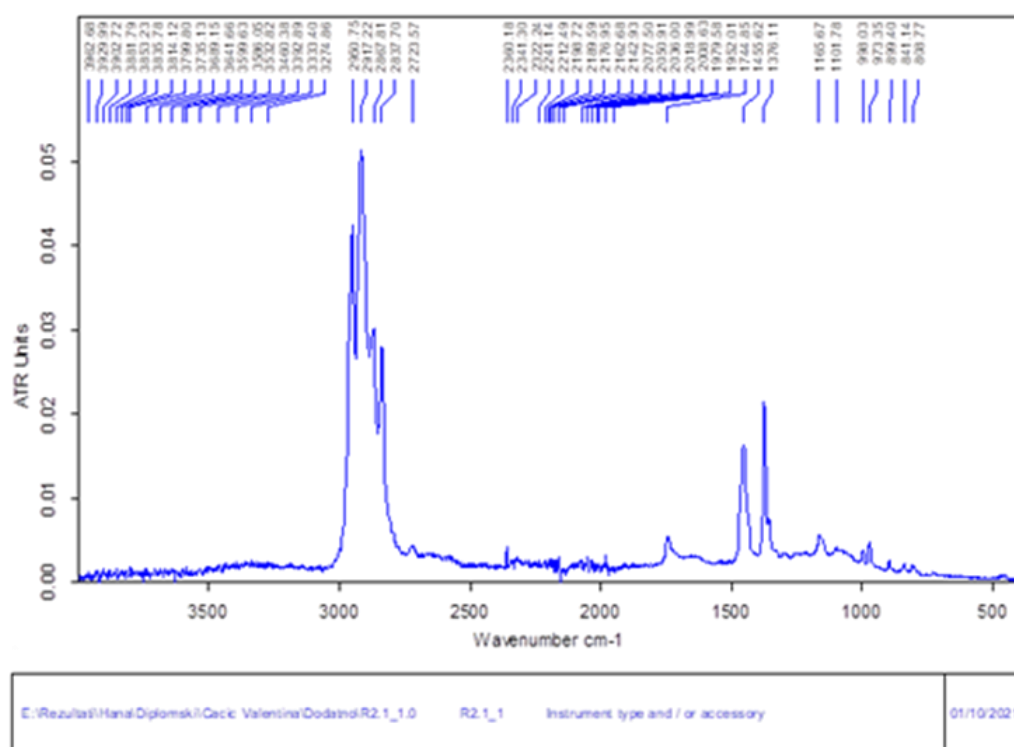
Slika 4.2. Prikaz FTIR spektra polipropilena iz uzorka R2.1.

TABLA 4



Page 1/1

Slika 4.1.



Page 1/1

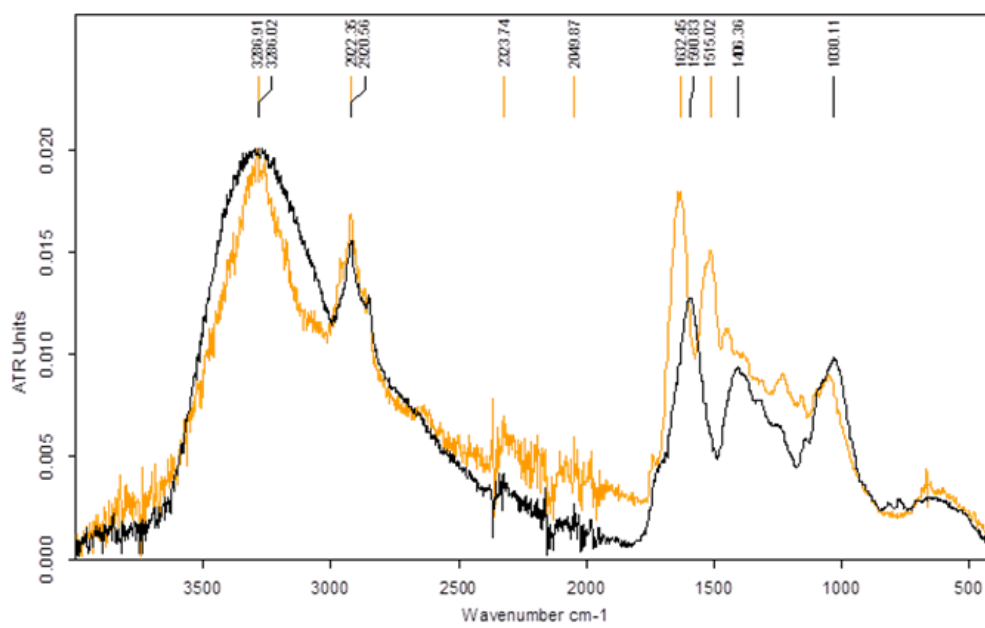
Slika 4.2.

Tabla 5.

Slika 5.1. Prikaz usporedbe FTIR spektara najlona u uzorcima R1.1. i R1.2.

Slika 5.2. Prikaz FTIR spektara djelomično poklapajućih uzoraka sedimenta 3.3. i 3.4.

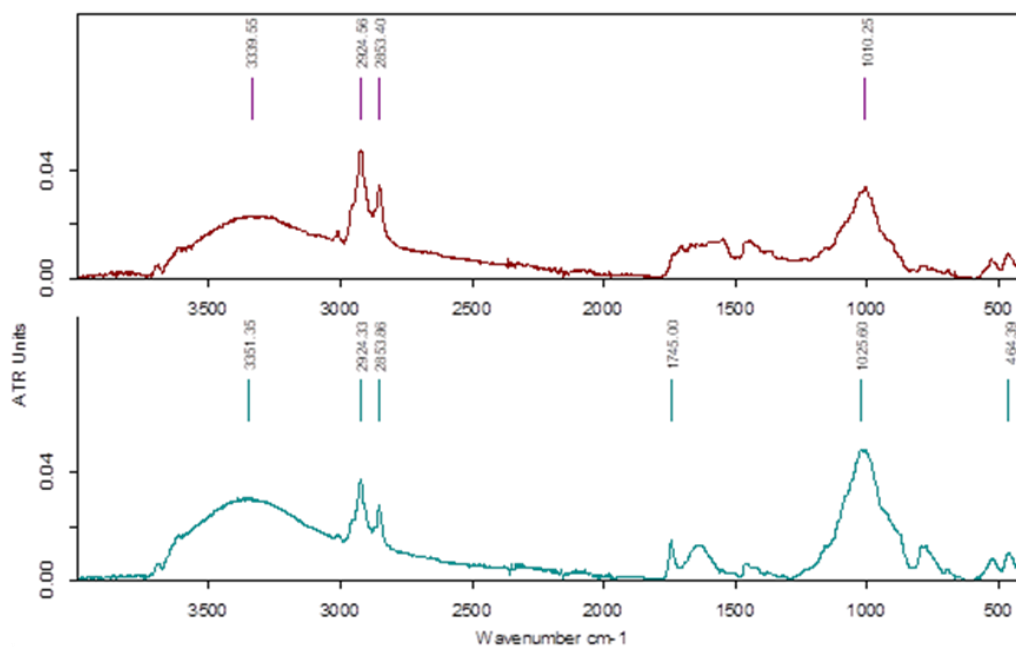
TABLA 5



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Čačić Valentina\Čačić za obradu\R1.1_2.0	R1.1_2	Instrument type and / or accessory	01/10/2021
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Čačić Valentina\Čačić za obradu\R1.2_6.0	R1.2_6	Instrument type and / or accessory	01/10/2021

Page 1/1

Slika 5.1.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Čačić Valentina\Čačić za obradu\3_3.1	3_3	Instrument type and / or accessory	28/09/2021
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Čačić Valentina\Čačić za obradu\3_4.1	3_4	Instrument type and / or accessory	28/09/2021

Page 1/1

Slika 5.2.

11. PRILOZI

Prilog 1. Pregled masa i duljina riba

Naziv uzorka	Masa ribe (kg)	Duljina ribe (cm)
R1.1.	1,671	36
R1.2.	1,814	39
R1.3.	1,847	39
R2.1.	1,080	31
R2.2.	1,188	30
R3.1.	1,054	31

Prilog 2. Vrijednosti masa odvaganih uzoraka stupca vode i porculanskih posudica korištenih kod izdvajanja mikroplastike SPT-om.

Naziv uzorka	Masa porculanskih posudica (g)	Masa porculanskih posudica sa uzorcima (g)	Masa uzoraka (g)
1A	21,57	22,01	0,44
1B	19,88	20,34	0,46
2A	21,28	21,54	0,26
2B	20,05	20,33	0,28
3A	28,85	29,67	0,82
3B	22,20	22,66	0,46

Prilog 3. Vrijednosti masa odvaganih uzoraka sedimenta korištenih kod izdvajanja mikroplastike SPT-om

Naziv uzorka	Masa uzorka (g)
1.1.	2,0041
1.2.A.	2,0127
1.3.	2,0236
1.4.	2,0534
2.1.A.	2,0620
2.2.	2,0886
2.3.A.	2,0165
2.4.	0,0348
3.1.	2,0011
3.2.	2,0811
3.3.	2,0506
3.4.	2,0356

Prilog 4. Pregled masa lake frakcije dobivene izdvajanjem SPT-om iz uzoraka sedimenta

Naziv točke uzorkovanja	Naziv uzorka	Masa filter papira (mg)	Masa filter papira s lakom frakcijom (mg)	Masa lake frakcije (mg)
1	1.1.	527,20	544,60	17,40
	1.2.A.	539,30	554,20	14,90
	1.3.	492,50	505,20	12,70
	1.4.	525,90	558,90	33,00
2	2.1.A.	528,40	549,30	20,90
	2.2.	506,60	542,70	36,10
	2.3.A.	514,00	535,70	21,70
	2.4.	497,00	510,30	13,30
3	3.1.	508,10	551,40	43,30
	3.2.	519,20	553,40	34,20
	3.3.	522,90	546,60	23,70
	3.4.	519,90	544,60	24,70

Prilog 5. Pregled masa lake frakcije dobivene izdvajanjem SPT-om iz stupca vode

Naziv točke uzorkovanja	Naziv uzorka	Masa filter papira (mg)	Masa filter papira s lakom frakcijom (mg)	Masa lake frakcije (mg)
1	1A	511,60	526,20	14,60
	1B	515,30	528,60	13,30
2	2A	531,60	563,80	32,20
	2B	522,20	626,80	104,60
3	3A	522,40	594,00	71,60
	3B	523,60	590,90	67,30