

# Karakterizacija mikroplastike iz sedimenata plaže

---

**Klarić, Anja**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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:217:096265>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Anja Klarić

**KARAKTERIZACIJA MIKROPLASTIKE IZ  
SEDIMENATA PLAŽE**

Diplomski rad

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Anja Klarić

**KARAKTERIZACIJA MIKROPLASTIKE IZ  
SEDIMENATA PLAŽE**

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

Mentor:  
doc.dr.sc., Hana Fajković

Zagreb, 2019.

Ovaj diplomski rad izrađen je u laboratoriju mineraloško-petrografskog zavoda Prirodoslovno-matematičkog fakulteta pod mentorstvom doc.dr.sc. Hane Fajković i komentorstvom dr.sc. Frane Markovića, u sklopu diplomskog studija Geologija zaštite okoliša, na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu.

## ZAHVALE

*Zahvaljujem se doc.dr.sc. Hani Fajković na mentorstvu, brojnim savjetima, utrošenom vremenu, podršci i razumijevanju prilikom izrade ovoga rada.*

*Zahvaljujem se dr.sc. Frani Markoviću na pomoći prilikom izvođenja laboratorijskih ispitivanja.*

*Zahvaljujem se dr. med. Berislavu Rožmanu koji je pratio moju bolest štitnjače tokom cijelog studija i pomogao mi da bolest ne utječe na završetak studiranja.*

*Posebne zahvale dajem svojim bližnjima i prijateljima koji su teške trenutke uvijek ublažili, davali korisne savjete, pomagali prilikom lektoriranja, te bili najveća podrška.*

*Veliko hvala mojoj obitelji, a posebno roditeljima bez kojih sve ovo ne bi bilo moguće, a najvažnije od svega, ne bih bila osoba koja sam danas.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

### **Diplomski rad**

#### **KARAKTERIZACIJA MIKROPLASTIKE IZ SEDIMENATA PLAŽE**

**Anja Klarić**

**Rad je izrađen:** Mineraloško-petrografski zavod, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a

**Sažetak:** Mikroplastika, čestice manje od 5 mm, predstavlja sve veći izvor onečišćenja u svijetu, a zbog svojih malih dimenzija teško ju je analizirati i ukloniti. Procjenjuje se da prosječno osam milijuna tona plastike godišnje završi u oceanima i morima. Djelovanjem valova i morskih struja, mikroplastika koja pluta u morskom stupcu, može dospjeti do morskih plaža gdje se nakuplja, a zbog obraštanja, čime postaje teža od vode, velik dio završi i u sedimentu. U ovome radu ispitivano je 5 vrsta plastike iz 7 različitih ambalaža: polietilen tereftalat (PET), polietilen velike gustoće (HDPE), polietilen male gustoće (LDPE), polistiren (PS), te polipropilen (PP). Rad daje pregled spektara, identifikaciju plastičnih ambalaža te izradu baze podataka. U radu se potvrđuje mogućnost upotrebe nove predložene i opisane metode separacije čestica mikroplastike iz sedimenta pomoću natrijevog polivolframata (SPT; *Sodium polytungstat*). Natrijev polivolframata je teška tekućina koja se koristi za odvajanje materijala različite gustoće pomoću njihovog uzgona, najčešće kod izdvajanja teških minerala. Svojstvo SPT-a u odnosu na slične tekućine koje se upotrebljavaju kod izdvajanja mikroplastike je njegova netoksičnost, čime bi se mogao smanjiti negativan utjecaj na okoliš. U radu se predlaže i opisuje analiza malih čestica mikroplastike, koje se ne mogu snimati ATR metodom zbog svojih dimenzija, pomoću KBr tableta. Tri od sedam snimanja nisu dala zadovoljavajuće rezultate te se ova metoda, bez dodatnog istraživanja i modifikacije, ne može koristiti za analizu mikroplastike.

**Ključne riječi:** mikroplastika, plastika, FTIR, ATR, KBr, sediment, SPT

**Rad sadrži:** 52+XXIV stranica, 42 slike, 1 tablica, 37 literaturna navoda, 24 table

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Središnja geološka knjižnica Geološkog odsjeka PMF-a, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

**Mentor:** Hana Fajković, doc.dr.sc.

**Neposredni voditelj:** Frane Marković, dr.sc.

**Ocjenjivači:** Hana Fajković, doc.dr.sc.

Gordana Medunić, izv.prof.dr.sc.

Kristina Pikelj, doc.dr.sc.

**Rad prihvaćen:** 08.02.2019.

## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

### **Master Thesis**

#### **CHARACTERIZATION OF MICROPLASTICS FROM BEACH SEDIMENTS**

**Anja Klarić**

**Thesis completed in:** Division of mineralogy and petrology, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a

**Abstract:** Microplastic, particles less than 5 mm, is an increasing source of pollution in the world, and due its small dimensions it is difficult to analyze and remove it. It is estimated that an average of eight million tons of plastic per year end in the oceans and seas. By the action of waves and sea currents, microplastic that floats in the sea column can reach seaside beaches where it accumulates, and because of flax becomes heavier than water and ends up in sediment. In this paper, 5 types of plastic were tested in 7 different packaging: polyethylene terephthalate (PET), high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE), polystyrene (PS) and polypropylene (PP). The paper provides an overview of the spectrum, identification of plastic packaging and database creation. This paper confirms the possibility of using a new proposed and described method of separating the microplastic particles from the sediment using sodium polytungstat (SPT). Sodium polytungstat is a heavy liquid used to separate materials of varying densities by their buoyancy, most often when separating heavy minerals. The SPT's properties with respect to the similar fluids used to isolate microplastics is its non-toxicity, which could reduce the negative impact on the environment. The paper proposes and describes the analysis of small particles of microplastic, which can not be recorded by the ATR method because of its dimensions, using KBr tablets. Three out of seven shots did not yield satisfactory results and thus, without further research and modification, this method can not be used for microplastic analysis.

**Keywords:** microplastics, plastic, FTIR, ATR, KBr, sediments, SPT

**Thesis contains:** 52+XXIV pages, 42 figures, 1 table, 37 references, 24 tabs

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** Central Geological Library, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

**Supervisor:** Ph.D, Hana Fajković, Assistant Professor

**Co-supervisor:** Ph.D Frane Marković

**Reviewers:** Ph.D, Hana Fajković, Assistant Professor

Ph.D, Gordana Medunić, Associate Professor

Ph.D, Kristina Pikelj, Assistant Professor

**Thesis accepted:** 08.02.2019.

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
1.1. PLASTIKA .....	1
1.2. MIKROPLASTIKA .....	3
1.2.1. POJAVA I RASPODJELA MIKROPLASTIKE .....	4
1.3. PLASTIČNI OTPAD .....	6
1.4. CILJ ISTRAŽIVANJA .....	9
2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA U HRVATSKOJ .....	10
3. MATERIJALI I METODE .....	14
3.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (FTIR) .....	14
3.1.1. PRINCIP RADA FTIR-A .....	15
3.2. SEPARACIJA MIKROPLASTIKE NA TEMELJU GUSTOĆE .....	16
3.2.1. NATRIJEV POLIVOLFRAMAT (SPT, eng. <i>sodium polytungstat</i> ) .....	17
3.3. IZRADA INTERNE BAZE PODATAKA .....	18
4. REZULTATI .....	32
4.1. BAZA PODATAKA .....	32
4.2. FTIR SPEKTRI SNIMLJENI U KBR-U .....	33
4.3. USPOREDBA METODA .....	34
4.4. DETERMINACIJA IZDOJENIH PLASTIKA IZ SEDIMENTA .....	38
4.5. UTJECAJ PLASTIKE NA DOBIVENI SPEKTAR .....	39
5. RASPRAVA .....	41
6. ZAKLJUČAK .....	43
7. LITERATURA .....	44
8. IZVORI .....	48
9. POPIS SLIKA .....	49
10. POPIS TABLICA .....	51
10. TABLA 1 .....	X
11. TABLA 2 .....	XV
12. TABLA 3 .....	XX



# 1. UVOD

## 1.1. PLASTIKA

Plastika je naziv za razne umjetne polimerske materijale. Polimeri su velike molekule sastavljene od monomera povezanih u duge lance. Nastaju preradom prirodnih sirovina, kao što je celuloza, ili se dobivaju kemijskom sintezom iz pojedinih frakcija nafte. Sintetički polimeri su materijali koji nastaju procesom polimerizacije malih molekulskih jedinaka (monomeri) koje se međusobno spajaju u molekule velike molekulske mase (polimeri). Polimeri se dijele u tri skupine:

- plastomeri čije je osnovno svojstvo da se zagrijavanjem omekšavaju ili rastale, a hlađenjem očvrstnu tako da ne promijene svojstva
- elastomeri koji se odlikuju savitljivošću pri sobnoj temperaturi
- duromeri koji se ne mogu preoblikovati zagrijavanjem i lako se lome

Plastični materijal prema sastavu dijelimo na poliester (PET), polietilen (PE) koji se dodatno dijeli na polietilen visoke gustoće (HDPE) i polietilen niske gustoće (LDPE), polivinil klorid (PVC), polipropilen (PP), polistiren (PS), najlon (PA), celulozni acetat (CA) i ostalo. Gustoća ovisi o sastavu same plastike, te plastika može biti manje (npr. PE, PP) ili veće gustoće od morske vode koja iznosi 1.02 do 1.03 g/L (npr. PVC) (Ivar do Sul & Costa, 2014) (slika 1.1.).

Klasifikacija	Kratika	Gustoća (g/L)	Primjena
<b>Poliester</b>	<b>PET</b>	1.37	Plastične boce
<b>Poletilen visoke gustoće</b>	<b>HDPE</b>	0.94	Kanistar za vodu, mlijeko i sokove, boce sa sredstvima za čišćenje, ambalaža
<b>Polietilen niske gustoće</b>	<b>LDPE</b>	0.92	Plastične vrećice, mreže, <i>six-pack</i> prstenovi, slamke, kablovi za izolaciju žica
<b>Polivinil klorid</b>	<b>PVC</b>	1.38	Ambalaža za deterdžente i šampone, boce za ulje, medicinska oprema, čizme
<b>Polipropilen</b>	<b>PP</b>	0.84	Uže, plastične čaše, teglice za cvijeće, proizvodi iz papirnica, dijelovi automobila
<b>Polistiren</b>	<b>PS</b>	1.05	Posuđe za jednokratnu upotrebu, ambalaža za jaja
<b>Najlon</b>	<b>PA</b>		Mreže i ribolovni alati
<b>Celulozni acetat</b>	<b>CA</b>		Filtri cigareta
<b>Ostalo</b>	<b>OTHER</b>		DVD-ovi, sunčane naočale, maske za mobitele i ostalo, znakovi, bočice za bebe, neprobojni materijal

Slika 1.1. Vrste plastičnog materijala (prilagođeno prema: Andrady 2011; Wang et al., 2016)

Plastika je podložna vanjskim utjecajima te zbog toga dolazi do njenog usitnjavanja i degradacije. Degradacija je kemijska promjena koja drastično smanjuje prosječnu molekularnu masu polimera (Andrady, 2011). Budući da mehanički integritet plastika ovisi o njihovoj visokoj prosječnoj molekularnoj težini, svaka značajna razina degradacije neizbježno slabi materijal. Plastika koja je više puta degradirana postaje dovoljno krhka da se raspada u praškaste fragmente prilikom rukovanja. Čak i ti fragmenti, često nevidljivi golim okom, mogu proći daljnju degradaciju. Degradacija se općenito dijeli prema uzročniku degradacije, pa su tako utvrđeni različiti procesi degradacije: biodegradacija (degradacija pomoću organizama), fotodegradacija (degradacija uzrokovana svjetlom – UVA i UVB zrake), termooksidativna degradacija (spora degradacija pri umjerenim temperaturama), termalna (degradacija pri visokim temperaturama) te hidroliza (reakcija s vodom) (Andrady, 2011).

Prema veličini čestica plastika se dijeli na makroplastiku (>2.5 cm), mezoplastiku (5 mm – 2.5 cm), mikroplastiku koju još dijelimo na veću mikroplastiku (1 mm – 5 mm) i manju mikroplastiku (1 µm – 1 mm), te nanoplastiku (<1 µm) (MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter, 2013). Do usitnjavanja plastike može doći degradacijom ili mehanički kao što je već navedeno. Mnogi autori definiraju mikroplastiku kao čestice plastike manje od 5 mm (Arthur et al., 2011), dok drugi postavljaju gornju granicu na 1 mm (Claessens et al., 2011). Granica do 5 mm je češće upotrebljavana, te je u ovome radu također korištena.

## 1.2. MIKROPLASTIKA

Kao što je već navedeno, mikroplastika predstavlja plastične čestice manje od 5 mm koje kada se nađu u moru ili sedimentu predstavljaju gotovo nevidljiv, ali opasan oblik zagađenja. Mikroplastika se dodatno može podijeliti u dvije skupine: primarnu i sekundarnu. Primarna mikroplastika industrijski se proizvodi u obliku čestica koje su manje od 5 mm. Čestice se proizvode u obliku peleta i granula koji se dalje obrađuju u veće plastične predmete ili ostaju u izvornim oblicima te se koriste u kozmetici, građevinarstvu i drugim industrijskim granama. (Costa et al., 2010; Browne, 2015). Plastiku kao takvu često nalazimo u proizvodima za *peeling* (uklanjanje površinskog odumrlog sloja kože abrazivnim sredstvima) zbog abrazivnog učinka. Čestice mikroplastike mogu biti vrlo mekane pa se dodaju i u paste za zube, budući da ne uništavaju caklinu. Također, mikroplastiku možemo naći i u većini ruževa za usne, maskarama i ostaloj dekorativnoj kozmetici. Sekundarna mikroplastika nastaje u prirodi usitnjavanjem većih komada plastike djelovanjem valova, slane vode, UV zračenja i ostalih biotičkih i abiotičkih čimbenika. Tako usitnjena plastika nije se razgradila niti promijenila kemijsku strukturu, samo je promijenila fizički izgled. Jedan od važnih izvora mikroplastike je sintetička tkanina od koje se proizvodi veliki dio odjeće. Procjenjuje se da se tijekom jednog pranja u prosijeku ispusti 1900 vlakana (Browne et al., 2011). U Europskoj uniji (EU) 70% kućanstava je povezano s postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, no međutim i takva tretirana voda još uvijek sadrži mikroplastiku u koncentraciji i do 100 čestica po litri (Nerland et al., 2014).

### 1.2.1. POJAVA I RASPODJELA MIKROPLASTIKE

Mikroplastika se pojavljuje jednako i na kopnu i u vodenim sustavima, no u vodenim sustavima predstavlja veliki problem organizmima koji ondje prebivaju. Brojna dosadašnja istraživanja mikroplastike bazirala su se na površinskom sloju mora, no u istraživanjima na području Kine i Koreje 2006. godine veliki dio mikroplastike je pronađen u dubljim dijelovima mora. Plutajuća plastika u moru se giba zajedno s vjetrovima i morskim strujama. U oceanima postoje velike i stalne morske struje između kojih nastaju vrtlozi, te kada se plutajuća plastika nađe unutar tih vrtloga uglavnom tamo i ostaje jer nema struje koja bi ju izvadila. Postoji pet takvih vrtloga: dva su u Atlantskom oceanu, dva su u Tihom oceanu i jedan je u Indijskom oceanu (slika 1.2.).



Slika 1.2. Prikaz 5 velikih vrtloga (prilagođeno prema izvoru:  
<https://www.cbc.ca/news2/interactives/ocean-garbage/>)

Djelovanjem valova i morskih struja, mikroplastika koja pluta u morskom stupcu, može dospjeti do morskih plaža gdje se nakuplja. Za razliku od čestica mikroplastike koje plutaju u vodenom stupcu, te na površini mora, plastične čestice koje nalazimo na površini plaža podvrgnute su

visokim temperaturama u odnosu na temperaturu mora. S obzirom na niski toplinski kapacitet pijeska, površina pješčanih plaža te plastične čestice koje se nalaze na njenoj površini mogu doseći temperaturu od oko 40°C tijekom ljeta. Čestice tamnije boje privlače još više sunčevog zračenja što dovodi do izraženijeg povećanja temperature (Shaw & Day, 1994). Oksidativna degradacija je ubrzana pri višim temperaturama faktorom koji ovisi o energiji aktivacije ( $E_a$ ) samog procesa. Pa tako, primjerice, gdje je  $E_a \sim 50$  kJ/mol, brzina degradacije se udvostruči ako se temperatura povisi za samo 10°C (Andrady, 2011).

Kada mikroplastika jednom uđe u okoliš jako teško se uklanja, posebice iz marinskog okoliša. Voda koja se svakodnevno upotrebljava, kako u kućanstvu tako i u industrijskim postrojenjima, nakon upotrebe, kanalizacijskim sustavom odvodi se na pročišćavanje i vraća u prirodni okoliš. Zbog svojih malih dimenzija, mikroplastika jednostavno izbjegne to filtriranje otpadnih voda, te završava u rijekama, a kasnije i u morima. Trenutačno je gotovo nemoguće ukloniti mikroplastiku iz vodenih sustava, kao na primjer, pomoću mreža kojom se ona vadi, bez istodobnog još većeg uklanjanja planktona i ostalih mikroorganizama, što dovodi do poremećaja funkcioniranja ekosustava. Bentičke zajednice uglavnom su pogođene mikroplastikom veće gustoće ( $\geq 0,941$  g/cm<sup>3</sup>) koja se taloži iz slobodnog stupca vode, a mikroplastika niske gustoće ( $< 0,941$  g/cm<sup>3</sup>) akumulira se u oceanskim vrtlozima i ugrožava pelagičke beskraljeznjake koji se ondje nalaze. Vlknasti i izduženi oblici mikroplastike opasniji su od drugih oblika, a upravo se oni češće nakupljaju u bentičkim organizmima, organizmima koji se hrane podlogom i strvinarima (Nerland et al., 2014). Školjkaši su skupina morskih organizama koja je zbog načina prehrane veoma dobar pokazatelj opterećenosti vode mikroplastikom. U jednom satu profiltriraju oko dvije litre morske vode. Procijenjena godišnja količina mikroplastike koju čovjek unosi u organizam konzumirajući školjkaše iznosi do 11 000 čestica, a učinak na ljudsko zdravlje još nije u potpunosti poznat (Nerland et al., 2014).

Mikroplastika se nalazi u vodenom stupcu i marinskim sedimentima diljem svijeta, od niskih „background“ vrijednosti koje iznose 3 čestice po m<sup>3</sup> vode (Doyle et al., 2011) i 8 čestica po kilogramu sedimenta (Thompson et al., 2004.), pa sve do visokih „hot-spot“ koncentracija od 102 000 čestica po m<sup>3</sup> vode (Noren & Naustvoll, 2010) i 621 000 čestica po kilogramu sedimenta (Liebezeit and Dubais, 2012).

Mikroplastika skriva i jednu novu razinu problema, a to su zagađivala koja se mogu nalaziti na površini mikroplastike. Postojane organske onečišćujuće tvari (eng. *persistent organic pollutants*, POPs) su kemikalije koje su slabo i sporo razgradive. Osim što se sporo razgrađuju

još su i slabo topive u vodi pa se zbog toga jako dobro lijepe na plastiku, poput npr. masnoće koju je teško oprati s plastičnog posuđa (Budimir, 2014).

Zbog hidrofobnih svojstava mikroplastike, organska zagađivala se lako adsorbiraju na njenu površinu. Mala površina čini mikroplastiku pogodnijom za adsorpciju organskih zagađivala od većih čestica plastike s obzirom na to da se razina akumulacije povećava s povećanjem površine čestica u odnosu na volumen (Ogata et al., 2009). Izmjerena koncentracija određenih organskih zagađivala, kao što je poliklorirani bifenil (PCB), na česticama mikroplastike (polipropilen) je do  $10^6$  puta veća nego u okolnom moru (Teuten et al, 2007). Problem nastaje kada zagađena mikroplastika uđe u organizam morskih životinja. Zajedno s time, organski zagađena mikroplastika ulazi u hranidbeni lanac drugih životinja kao i ljudi. Također, za mikroplastiku mogu biti vezani organokloridi (*Dichlorodiphenyltrichloroethane*, DDE), nanofenoli (NP) te aromatski ugljikovodici (PAH).

Prema dosadašnjim istraživanjima utvrđeno je da jačina adsorpcije ovisi o veličini i boji plastičnih čestica, kao i o dubini sa koje je vađena mikroplastika (Ogata et al., 2009; Frias et al., 2010; Fisner et al., 2013), te o sastavu plastičnog materijala (Rochman et al., 2013.). Tako HDPE, LDPE i PP akumuliraju veće količine organskih zagađivala od PET-a ili PVC-a (Rios et al., 2010).

### **1.3. PLASTIČNI OTPAD**

Zbrinjavanje otpada i zaštita okoliša oduvijek su bile od velike važnosti, no s povećanjem broja stanovništva povećava se i količina opada što gospodarenje istog čini bitnim za cijelo društvo. Proizvodi se više vrsta otpada, no najveći udio u proizvodnji zauzima plastika.

Prvi sintetički polimer izumljen je 1869. godine u svrhu zamjene za bjelokost (slonovača). Tretiranjem celuloze, dobivene iz pamučnih vlakana, s kamforom, otkrivena je plastika koja se lako može oblikovati, te oponašati prirodne tvari poput kornjačevine, roga, lana i slonovače. Ovo otkriće je bilo revolucionarno, prvenstveno zbog zaštite određenih životinja od destruktivnih sila ljudske potrebe, te po prvi put ljudska proizvodnja nije bila ograničena granicama prirode [1].

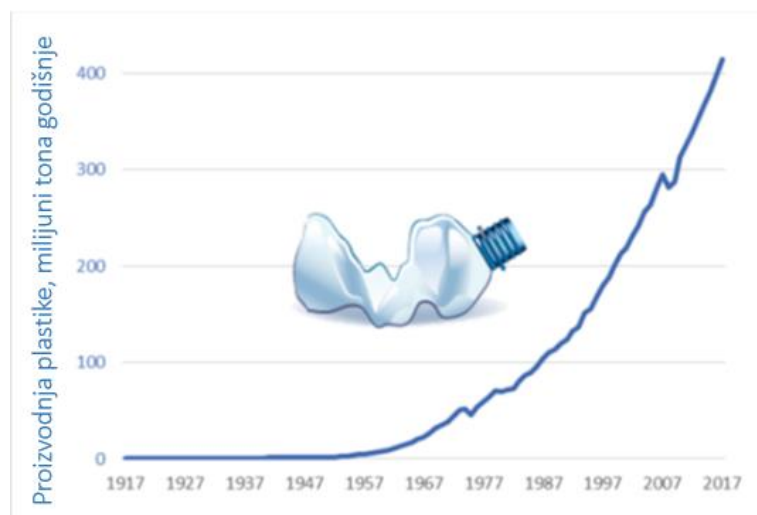
Godine 1907. izumljen je bakelit, prva u potpunosti sintetička plastika, što znači da u svom sastavu nije sadržavala prirodne molekule. Izumljen je kao sintetička zamjena za šelak, prirodni

električni izolator (smola vrlo slična jantaru). Osim dobrog izolatora, bakelit je također bio izdržljiv, otporan na toplinu, te idealan za masovnu proizvodnju. Nazvan je „materijalom za tisuću upotreba“ zbog beskrajne mogućnosti oblikovanja [1].

Tijekom Drugog svjetskog rata plastika je doživjela svoj procvat. Najlon, koji je izumljen 1935. godine kao zamjena za svilu, korišten je tijekom rata za padobrane, užad, oklop, zaštitne kacige i još mnogo toga. Pleksiglas (akril) je bio alternativa za staklo za prozore zrakoplova. Tijekom Drugog svjetskog rata proizvodnja plastike u Sjedinjenim Državama porasla je za 300 posto, a rast proizvodnje nastavlja se i nakon rata [1].

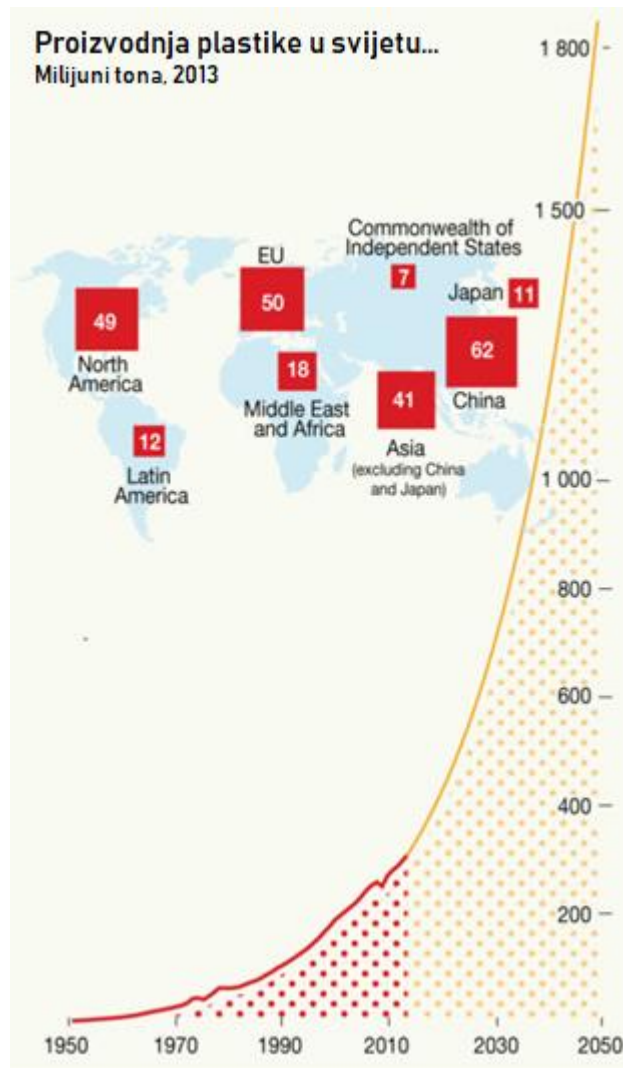
Šezdesetih godina 20. stoljeća javljaju se prvi ostaci plastičnog otpada u oceanima, te se plastika više nije smatrala pozitivnim materijalom. Pad ugleda plastike nastavlja se 1970-ih i 1980-ih. Krajnji simbol problema plastičnog otpada je *Great Pacific Garbage Patch* koji je često opisan kao vrtlog plastičnog otpada veličine Teksasa koji pluta u Tihom oceanu. Ugled plastike dodatno propada zbog potencijalne opasnosti za zdravlje ljudi [1].

Iako su prvi podaci o pronalasku plastike malih dimenzija zabilježeni već 1972. godine u Sargaškom moru, termin mikroplastika se prvi put koristi 2004. godine što nam ukazuje da je trebalo više od 30 godina da čovjek shvati kakvu prijetnju predstavlja mikroplastika (Perusco, 2017). Nagli porast proizvodnje plastike zabilježen je 50-tih godina prošloga stoljeća, a 2017. godine doseže se brojka od preko 400 milijuna tona godišnje, a to je više od milijun tona dnevno (slika 1.3.).



Slika 1.3. Godišnja proizvodnja plastike u svijetu (prilagođeno prema: Darrin Qualman; *Global plastic production*)

U manje od 2 desetljeća tonaža plastične produkcije se udvostručila. Neka istraživanja predviđaju četverostruko povećanje tonaže proizvodnje do 2050. godine (slika 1.4.).



Slika 1.4. Prikaz porasta plastične produkcije do 2050. godine (prilagođeno prema: Ryan, 2015)

Zbog čega je plastika toliko popularna objašnjeno je njenim vrlo dobrim karakteristikama kao što su: dobri toplinski i električni izolator, otpornost prema vodi, nije podložna koroziji, lako se oblikuje, ima niski faktor trenja te je tako otporna na trošenje, a mnoge vrste plastike otporne su prema kiselinama i lužinama.

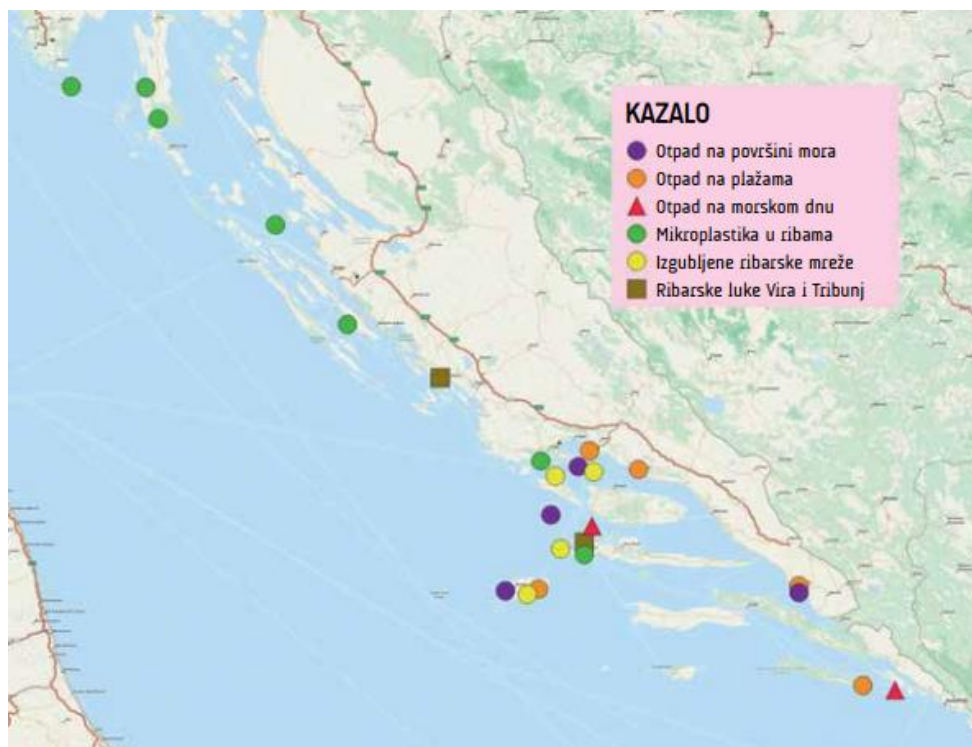


## 1.4. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj provedenog istraživanja bio je procjena uspješnosti modificirane metode separacije mikroplastike natrijevim polivolframatom (SPT) i analize mikroplastike iz sedimenta. Modifikacija poznatih metoda veže se uz: 1. korak odvajanja čestica na temelju njihove gustoće, pri čemu se predlaže upotreba netoksične otopine (Na-polivolframat) u zamjenu za najčešće korištenu otopinu  $ZnCl_2$ , koja ima toksična svojstva i 2. analizu izdvojenih čestica infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Uobičajena metoda je analiza *attenuated total reflectance*-ATR modom, dok bi se u radu nastojale analizirati i sitnije čestice plastike koje se ne mogu direktno analizirati ATR-om, već bi se analizirale KBr tabletama.

## 2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA U HRVATSKOJ

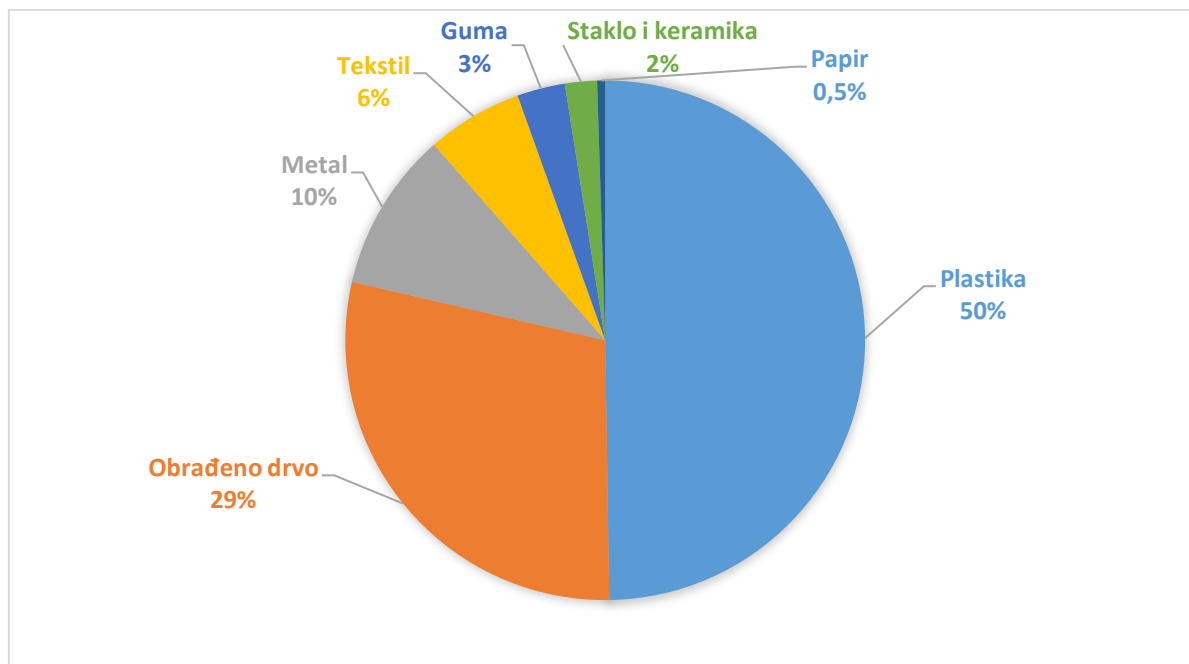
Institut za oceanografiju i ribarstvo iz Splita pokrenuo je projekt pod nazivom „Sustav gospodarenja napuštenom ribolovnom opremom u Jadranskoj regiji“ – (eng. „*Derelict Fishing Gear Management System in the Adriatic Region*; skraćena *DeFishGear*), financiranim kroz IPA Adriatic CBC program 2007-2013, koji se bavi širim kontekstom problematike otpada iz mora. Projektne aktivnosti provodio je tim koji uključuje istraživačke institute, nacionalne i lokalne vlasti i nevladine udruge iz svih zemalja Jadransko-Jonske regije; Slovenije, Italije, Hrvatske, Bosne i Hercegovine, Crne Gore, Albanije i Grčke. Cilj je bio jačanje suradnje i poticanje zajedničkih i usklađenih akcija za Jadran bez otpada. Uzorkovao se morski otpad s plaža, površine mora, morskog dna, mikroplastika u ribama, izgubljene ribarske mreže, te otpad iz ribarskih luka Vira i Tribunj (slika 2.1.)



Slika 2.1. Lokacije uzorkovanja morskog otpada s plaža, površine mora, morskog dna, mikroplastike u ribama, izgubljenih ribarskih mreža te lokacije ribarskih luka Tribunj i Vira (preuzeto iz: Tutman et al., 2017)

Za otpad u moru na plažama odabrane su 4 lokacije: dvije plaže odabrane su u Splitsko-dalmatinskoj županiji (Zaglav na otoku Visu, te gradska plaža Punta u Omišu), te dvije u Dubrovačko-neretvanskoj županiji (plaža uz ušće rijeke Neretve, te plaža Saplnara na otoku

Mljetu) (slika 2.1.). Prikupljeno je i obrađeno oko 1 tona otpada u moru, od čega je 470 kg plastike, dok ostali otpad čine drvo, metal, tekstil, gume, staklo i keramika, te papir (slika 2.2.).



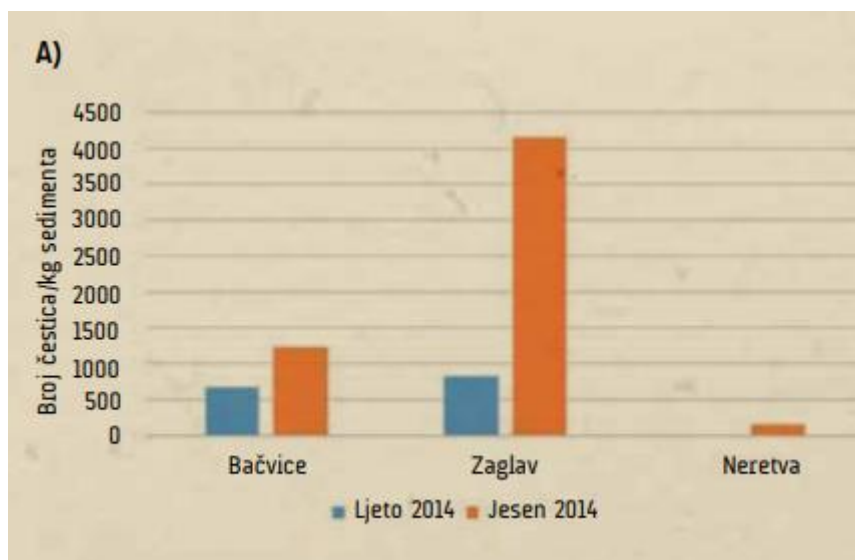
*Slika 2.2. Ukupni udio morskog otpada sakupljenog na plažama po kategorijama (plastika, obrađeno drvo, metal, tekstil, guma, staklo i keramika i papir) (prilagođeno prema: Tutman et al., 2017)*

Provedena su i praćenja stanja plutajućeg otpada u moru na lokacijama Brački kanal i akvatorij sjeverno od otoka Hvara (slika 2.1.) Preko 90% pronađenih predmeta bilo je od plastike, slijede papirnati predmeti i oni od obrađenog drva. U suradnji s ribarima i korištenjem ribarice-koće provedena su i dva praćenja stanja otpada na morskom dnu (u akvatoriju sjeverozapadno od Hvara – 3 transekta), te u akvatoriju zapadno od Dubrovnika (3 transekta) (slika 2.1.). Oko 85% prikupljenih predmeta je bilo od plastike, nakon čega slijede gume i tkanine s po 5%.

Uzevši u obzir mikroplastiku, promatrao se plastični otpadni materijal između 0,3 i 5 mm veličine, kao i prisutnost POPs-a, tj. raznih organskih zagađivala adsorbiranih na česticama mikroplastike. Uzorci su prikupljeni s površine mora i riječnih ušća, iz sedimenata na plažama, te iz želudaca riba u područjima gdje se odvija ribolov. Do sada se u Jadranu nisu provodila nikakva istraživanja vezana uz mikroplastiku i ovim se projektom po prvi put sa znanstvenog stajališta pristupilo ovoj problematici. Količina i sastav mikroplastike se istraživao na području Srednjeg Jadrana, kao i na ušću rijeke Neretve, koji predstavljaju područja potencijalne veće akumulacije ove vrste otpada. Očekivano je veća količina mikroplastike zabilježena u uzorcima

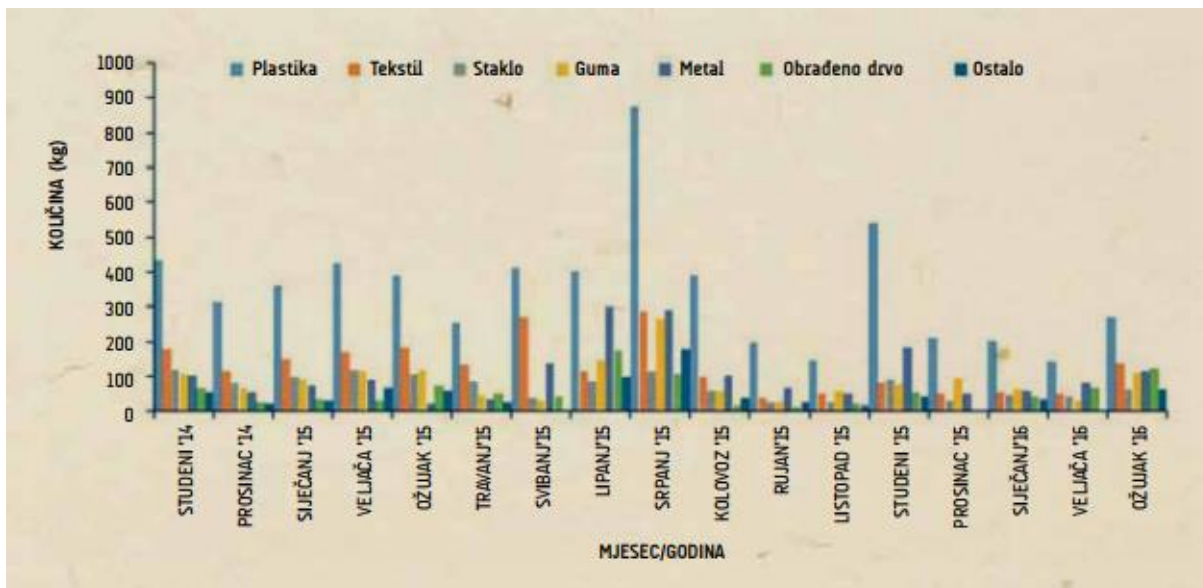
bliže obali i u unutrašnjem dijelu riječnog ušća zbog blizine potencijalnih izvora otpada s kopna. Na području splitskog arhipelaga srednje vrijednosti koncentracije mikroplastike bile su znatno veće u jesen nego u proljeće. Sezonska razlika u koncentraciji i sastavu mikroplastike može se objasniti razlikama u hidrološkim parametrima (struje, vjetar, valovi).

Uzorci pijeska uzorkovani su tijekom i nakon turističke sezone kako bi se odredili sezonski utjecaji raspodjele mikroplastike. Na plaži Bačvice nađena je nešto veća količina mikroplastike nakon turističke sezone (slika 2.3.), dok su znatno veće koncentracije nađene u jesen na plaži Zaglav što se može objasniti direktnim utjecajem otvorenog mora, jakih južnih vjetrova i valova.



Slika 2.3. Koncentracija mikroplastike na plažama (preuzeto iz: Tutman et al., 2017)

Iz slike 2.4. najbolje vidimo da otpad iz mora koji je prikupljen u razdoblju između studenog 2014. i ožujka 2016. godine sadrži najviše plastike (Tutman et al., 2017).



Slika 2.4. Količine otpada iz mora po kategorijama prikupljenog od studenog 2014. do ožujka 2016. godine (preuzeto iz: Tutman et al., 2017)

### **3. MATERIJALI I METODE**

#### **3.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (FTIR)**

Za analizu mikroplastike je korišten Tensor 27 spektrometar (slika 3.1.) čiji raspon spektra svjetlosnog odašiljača iznosi 7 500-370  $\text{cm}^{-1}$  sa standardnim KBr uređajem za razdvajanje snopa. Prije svakog snimanja prvo je potrebno snimiti pozadinske vrijednosti, tzv. „background“.

Mnoge današnje instrumentalne tehnike omogućavaju analizu uzoraka bez njihove naknadne destrukcije. Prednost tih tehnika je ta da je za analizu potrebna samo mala količina uzoraka i što se u takvom uzorku analizirane kemijske tvari nalaze u prirodnom obliku (HUS 1996). Infracrvena (IR) spektroskopija instrumentalna je metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Kada se govori o IR spektroskopiji, podrazumijevamo područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2,5-15,0 mm. IR spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli. Faktori koji određuju apsorpcijski položaj su jačina veze, masa atoma u vezi i vrsta vibracije, a jačinu veze određujemo iz energija disocijacije promatrane molekule (Pavia et al, 2001).

Transmisijsko mjerenje je najstarija i najjednostavnija mjerna metoda. Temelji se na apsorpciji infracrvenog svjetla na određenim valnim duljinama tijekom prolaska kroz uzorak. Ovom tehnikom možemo analizirati krutine, plinove i tekućine. Transformacijom IR spektroskopije, tj. primjenom interferometrijskih metoda na dobivene IR spektre i matematičkom obradom interferograma brzim Fourier transformacijskim algoritmima za poboljšanje frekventnih spektara (HUS 1996), razvijena je FTIR spektroskopijska tehnika (infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom). Ovom tehnikom omogućuje se dobivanje spektara onih materijala čiji se spektri ne mogu dobiti klasičnom IR tehnikom.

FTIR pruža mogućnost preciznog prepoznavanja plastičnih čestica polimera prema njihovim karakterističnim IR spektrima (Thompson et al. 2004; Ng & Obbard 2006; Vianello et al. 2013; Harrison et al. 2012; Frias et al. 2010; Reddy et al. 2006). Vibracije molekula kod FTIR spektroskopije mogu dati kompletnu sliku o uzorcima mikroplastike.

Iako je transmisivna metoda pogodna mjerna metoda za veliki broj različitih uzoraka, ipak dolazi do određenih problema ako je uzorak neodgovarajući za mjerenje, npr. ako je predebeo. U tom slučaju mogu se primijeniti mjerne metode razvijene u novije vrijeme. To su npr. prigušena totalna refleksija, eng. *attenuated total reflectance* (ATR), poznata i pod nazivom interna refleksivna spektroskopija (IRS), te difuzna refleksija.

Prigušena totalna refleksija (ATR) je reflektivna metoda koja daje IR spektar površine tvari, te može dati valjane spektre uzoraka koji su predebeli ili koji prejak apsorbiraju zračenje (Perešin, 2015).

Za snimanje u FTIR modu potrebna je izrada KBr tableta. Ovo je dobra metoda jer se mogu unijeti sitnije čestice.

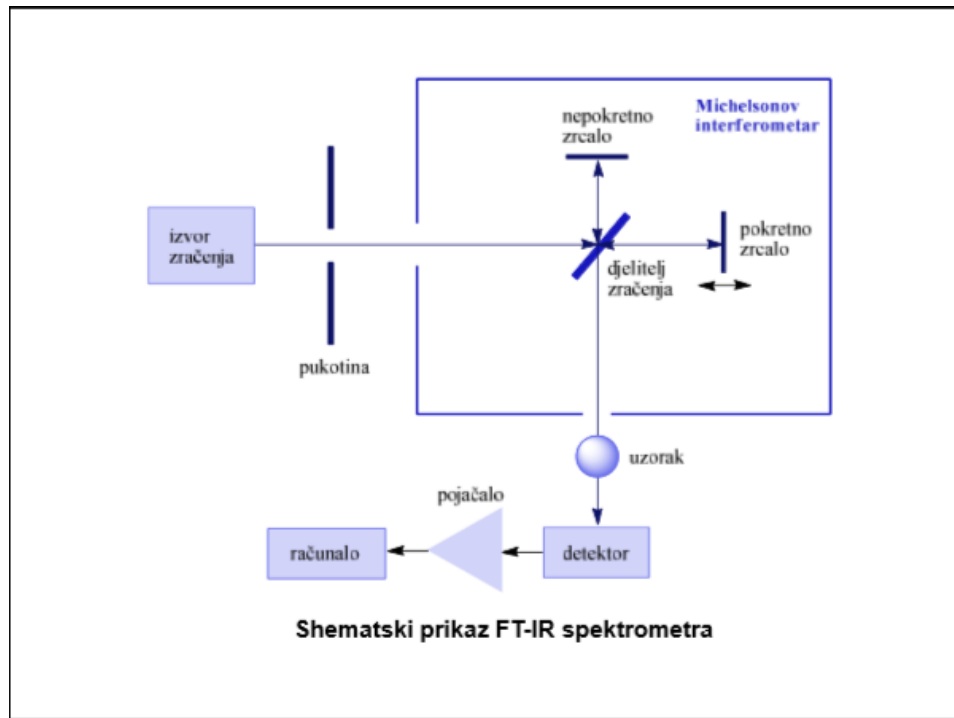


Slika 3.1. Tensor 27 spektrometar za snimanje FTIR spektra pripremljen za snimanje u ATR-u

### 3.1.1. PRINCIP RADA FTIR-A

Glavni dijelovi spektrometra s Fourierovom transformacijom, FTIR spektrometra su: izvor zračenja, interferometar i detektor. Izvor zračenja uglavnom je globar. Globar je termički izvor zračenja za IR spektrometre. Sastoji se od silicijeva karbida u obliku štapića ili spirale, te se zagrijava do oko 1500 K. Interferometar dijeli upadno infracrveno zračenje u dva snopa. Svaki od njih prolazi svoj optički put, zatim se sastaju i prolaze kroz uzorak. Detektori pretvaraju optičke signale u električne. Infracrveno zračenje iz termičkog izvora pada na djelitelj. On u idealnom slučaju pola upadnog svjetla propušta, a pola odbija. Odbijeni dio svjetla pada na nepokretno zrcalo prešavši određeni put  $L$ . Na nepokretnom zrcalu se ponovno odbija i vraća

se na djelitelj prešavši ukupni put  $2L$ . Propušteni dio svjetla pada na pokretno zrcalo koje se kreće po optičkoj osi naprijed i natrag za korak  $X$ . I ovaj dio svjetlosti se vraća na djelitelj prešavši ukupni put  $2(L+X)$  (Perešin, 2015). Shematski prikaz rada FTIR-a je na slici 3.2.



Slika 3.2. Shematski prikaz FTIR spektrometra

Sve frekvencije infracrvenog izvora na detektor padaju istovremeno. To je velika prednost u odnosu na konvencionalne spektrometre gdje frekvencije infracrvenog izvora padaju jedna po jedna, a vrijeme dobivanja spektra se produljuje. Na detektoru se registrira signal, odnosno dobiva se interferogram. Rezultati dobiveni digitalnim interferogramom, koji su pretvoreni u spektar matematičkim oblicima nazivamo Fourierova transformacija.

### 3.2. SEPARACIJA MIKROPLASTIKE NA TEMELJU GUSTOĆE

Dosadašnja istraživanja nisu dala temeljnu metodu koja bi bila efikasna pri izdvajanju mikroplastike na temelju različite gustoće. Neke od upotrebljivanih tekućine za separaciju su slatka voda gustoće  $1 \text{ kg/L}$  (McDermid & McMullen 2004), te morska voda gustoće  $1,023 \text{ kg/L}$  (Brown et al. 2011). Najčešće korištena tekućina je  $\text{ZnCl}_2$  čija je primarna gustoća  $2,903 \text{ g/cm}^3$ .



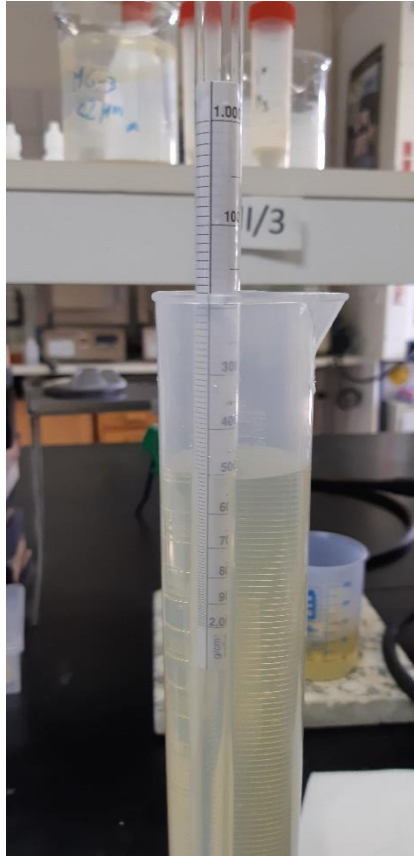
Veliki problem je što je  $ZnCl_2$  izrazito toksičan, korozivan te opasan za okoliš pa je bolje koristiti druge tekućine.

Za potrebe izrade ovoga diplomskog rada odlučeno je upotrijebiti natrijev polivolframat (SPT). SPT je tekućina koja se koristi za odvajanje materijala različite gustoće pomoću njihovog uzgona. Materijali s gustoćom većom od gustoće SPT-a će potonuti, dok će materijali s gustoćom manjom od gustoće SPT-a plutati na površini. SPT se uglavnom koristi pri izdvajanju teških minerala gdje zamjenjuje visokotoksični bromoform (Munsterman & Kerstholt, 1995). Također se upotrebljavao za izdvajanje peluda iz sedimenta (Leipe et al., 2018), izdvajanje cista dinoflagelata iz morskih sedimenata (Bolch, 1997), separaciju konodonta (Savage, 1988) i drugo. Zbog velikog raspona gustoće, u ovome diplomskom radu će se upotrijebiti SPT u svrhu istraživanja i izdvajanja mikroplastike iz sedimenta.

### **3.2.1. NATRIJEV POLIVOLFRAMAT (SPT, eng. *sodium polytungstat*)**

Natrijev polivolframat je anorganski spoj na bazi  $[H_2 W_{12} O_{40}]^{6-}$  polianiona koji je otopljen u vodi kako bi se dobila vrlo gusta otopina. Raspon gustoće mu je 1,01-3,08 g/cm<sup>3</sup>, a viskoznost veća od 25 cP, odnosno 25 puta veća od viskoznosti vode što se može prikazati kao nedostatak. Kada se iz otopine SPT-a ispari voda ostaje SPT prah s kojim se može opet raditi otopina odgovarajuće gustoće. Za ponovno korištenje treba dosta vremena kako bi se pripremila nova otopina odgovarajuće gustoće.

SPT dolazi u obliku praškaste komponente, te se prije analize treba dobiti potrebna gustoća same tekućine. To se dobiva miješanjem SPT-a s destiliranom vodom. Potrebno je dobro izmiješati tekućinu kako bi smjesa bila homogena. Za provjeru gustoće potreban je areometar. To je instrument za mjerenje gustoće tekućina sastavljen od staklene cijevi koja je pri dnu proširena (trbuh) te sadrži uteg, a pri vrhu se sužava u takozvani vrat koji sadrži mjernu ljestvicu. Areometar se uroni u tekućinu te na mjernoj ljestvici očita gustoća tekućine (slika 3.3.).



*Slika 3.3. Prikaz mjerenja gustoće SPT-a pomoću areometra*

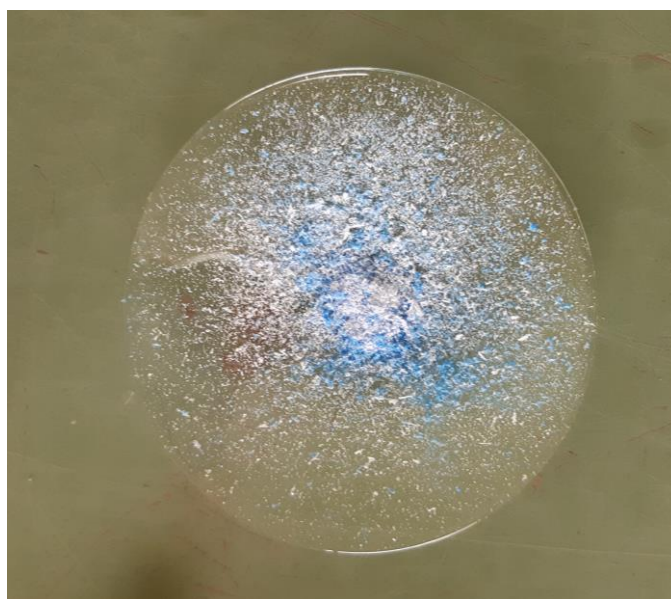
### **3.3. IZRADA INTERNE BAZE PODATAKA**

U svrhu izrade ovog diplomskog rada bilo je potrebno prikupiti različitu plastičnu ambalažu poznate vrste. Prikupljeno je 5 vrsta plastike: polietilen tereftalat (PET), polietilen velike gustoće (HDPE), polietilen male gustoće (LDPE), polistiren (PS), te polipropilen (PP). Za ovaj diplomski rad prikupljeno je 7 ambalaža: plastična boca (PETE), čep od boce (HDPE), plastična vrećica (LDPE) od koje je testiran i žuto i plavo obojeni dio, ambalaža kreme za sunčanje (HDPE), plastična čaša za kavu (PS), posuda za hranu (stiropor) (PS), te plastična folija ambalaže cigareta (PP) (slika 3.4.)



*Slika 3.4.. Plastika korištena u istraživanju*

Za izradu ovog diplomskog rada bilo je potrebno napraviti bazu podataka plastike koja će se istraživati. Od svake ambalaže izrezan je dio kako bi se snimio pomoću ATR-a, te dobila baza podataka za daljnje korištenje. Također je bila potrebna i mikroplastika, stoga je ovu ambalažu bilo potrebno usitniti. Svaka ambalaža se škarama i skalpelom rezala u što sitnije komadiće (do 5 mm). Postupak je bio dosta zahtjevan i oduzimao puno vremena. Kako bi dobili još sitnije komadiće plastike, svaku ambalažu smo dodatno brusili brusilicom (slika 3.5.).



*Slika 3.5. Prikaz usitnjene ambalaže brusilicom*

Sva ambalaža je prvotno snimljena ATR modom, no što s onim uzorcima koji su toliko mali da se ne mogu direktno snimiti ATR-om. Zbog toga je sva ambalaža usitnjena u što manje komadiće te pripremljena za daljnju analizu KBr-om. Za tu metodu potrebna je izrada KBr tableta. Kalijev bromid je bijeli, toksični, kristalni prah, topiv u vodi. Skladišti se u posebnim tamnim ambalažama jer je fotosenzibilan, te je zatvoren dodatnim čepom zbog hidrofilnih svojstava. KBr tablete se rade u omjeru 1:100, što znači da je potreban 1 mg mikroplastike na 100 mg KBr-a. Sva mikroplastika je posebno izvagana na preciznoj analitičkoj vagi (slika 3.6.), te joj je pridružena odgovarajuća količina KBr-a.



*Slika 3.6. Analitička vaga*

Svi uzorci se stavljaju u prešu (slika 3.7.) kako bi dobili potrebne tablete za snimanje. Komadići mikroplastike i KBr-a se stavljaju u tarionik kako bi se dobro homogenizirali. Nakon homogenizacije se uzorak stavlja u nosač za prešu koji sadrži dvije male pločice. Svaka pločica ima mat stranu i stranu sa crticama. Mat strana je okrenuta prema tableti, tj. prema KBr-u. Na sve to dolazi duži cilindar sa ravnom stranom i na kraju gumica. Nosač se stavlja u prešu na

100-200 bara. Ovi uzorci su svi prešani na 200 bara u vremenu od 45 sekundi. Nakon prešanja, KBr tableta je spremna za snimanje u transmisijском modu (slika 3.8.).



Slika 3.7. a) preša, b) nosač za prešu, c) pločice za nosač, d) cilindar



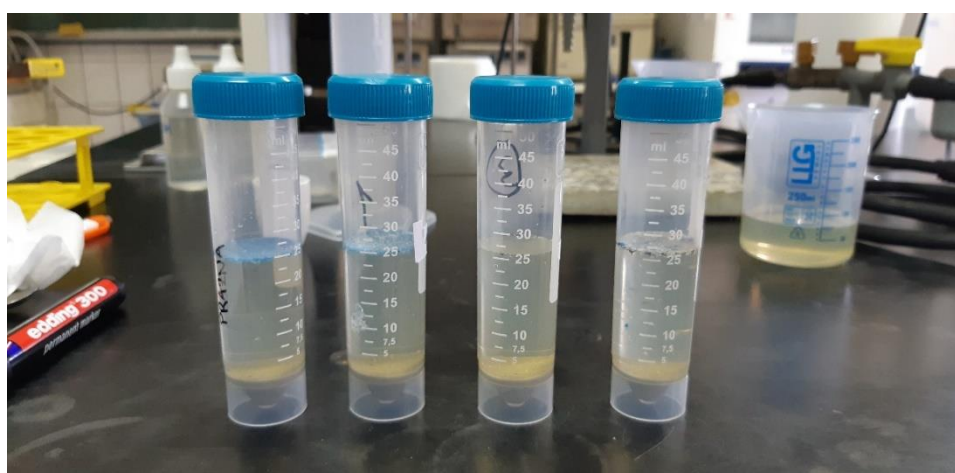
Slika 3.8. Uložak za snimanje KBr tableta

U svrhu izrade ovog diplomskog rada htjele su se, iz sedimenta koji je uzet s plaže iz turističkog objekta Pine Beach iz Pakoštana, izdvojiti čestice čija je gustoća manja u odnosu na sediment pomoću tekućine za separaciju na temelju gustoće. Koristio se SPT gustoće  $1,5 \text{ g/cm}^3$  kako bi se obuhvatila gustoća svih plastika koje su korištene. Ovom separacijom dobije se teška i laka frakcija, tj. tvari koje imaju manju i tvari koje imaju veću gustoću od  $1,5 \text{ g/cm}^3$ . SPT se zajedno s ispitivanim tvarima stavlja u kivete (slika 3.9.), te u centrifugu na 2500 okretaja u trajanju od 5 minuta. U svakoj nasuprotnoj kiveti u centrifugi mora biti jednaka masa uzorka.

Analizirano je 8 uzoraka od čega jedan uzorak sadrži samo plastiku, dva pijesak i poznatu plastiku koju smo namjerno dodali u uzorak i 5 uzoraka samo pijesak.

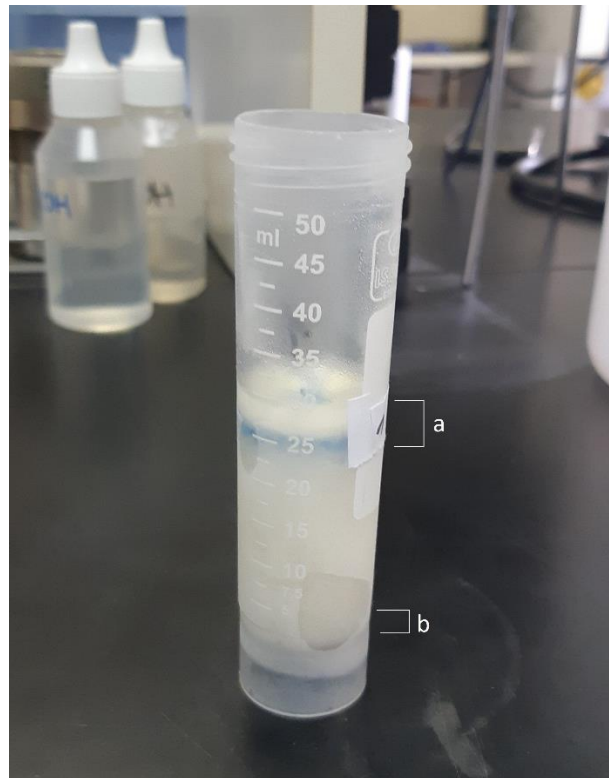
Tablica 1. Prikaz sadržaja u kivetama

UZORAK	UKUPNA MASA	PIJESAK	PLASTIKA
1	4,002 g	DA	DA
2	3,9985 g	DA	DA
3	4,04 g	DA	NE
4	3,3633 g	NE	DA
5	5,93 g	DA	NE
6	5,97 g	DA	NE
7	6 g	DA	NE
8	5,97 g	DA	NE

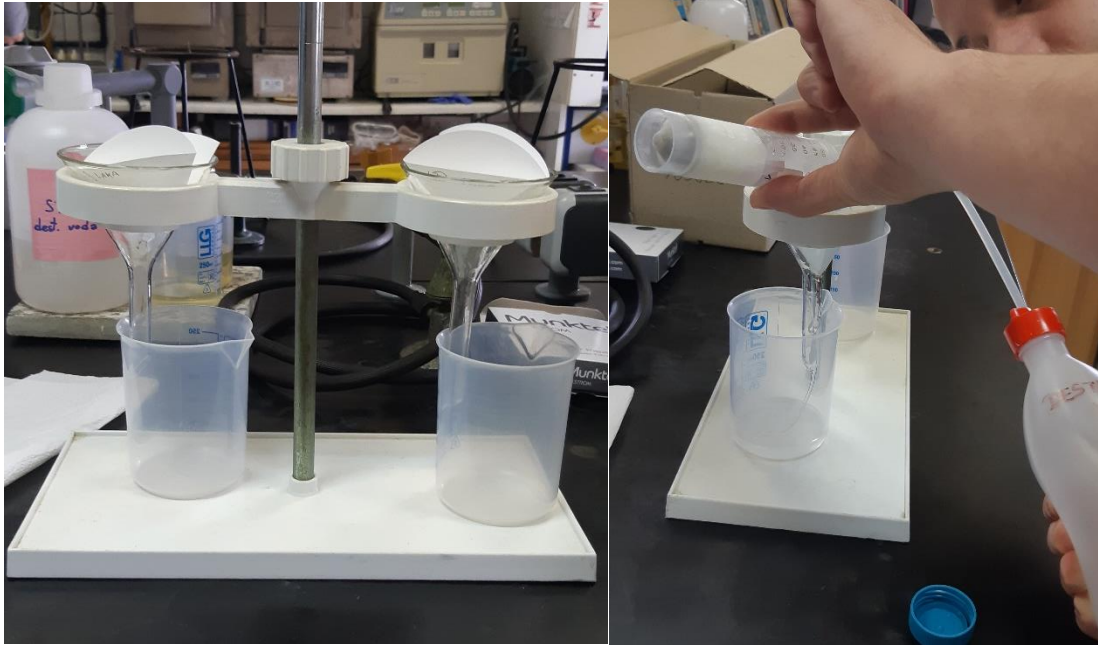


Slika 3.9. Kivete s uzorcima prije smrzavanja

Nakon centrifugiranja uzorci su stavljeni u ledenicu da se smrznu (slika 3.10.). Nakon smrzavanja potrebno je fizički odvojiti laku od teške frakcije. Postupak je takav da se kiveta nagne nad lijevak u kojem se nalazi filter papir te površinski zamrznuti sloj zalijeva destiliranom vodom sobne temperature sve dok cijeli dio lake frakcije ne prijeđe na filter papir. Cijeli filter papir isperemo 2-3 puta kako bi bili sigurni da je cijeli SPT ispran iz uzorka (slika 3.11.). Ostatak koji ostane nakon ispiranja sušimo, važno i skladištimo u posebno naznačenu posudu. Postupak je ponovljen na svim uzorcima.



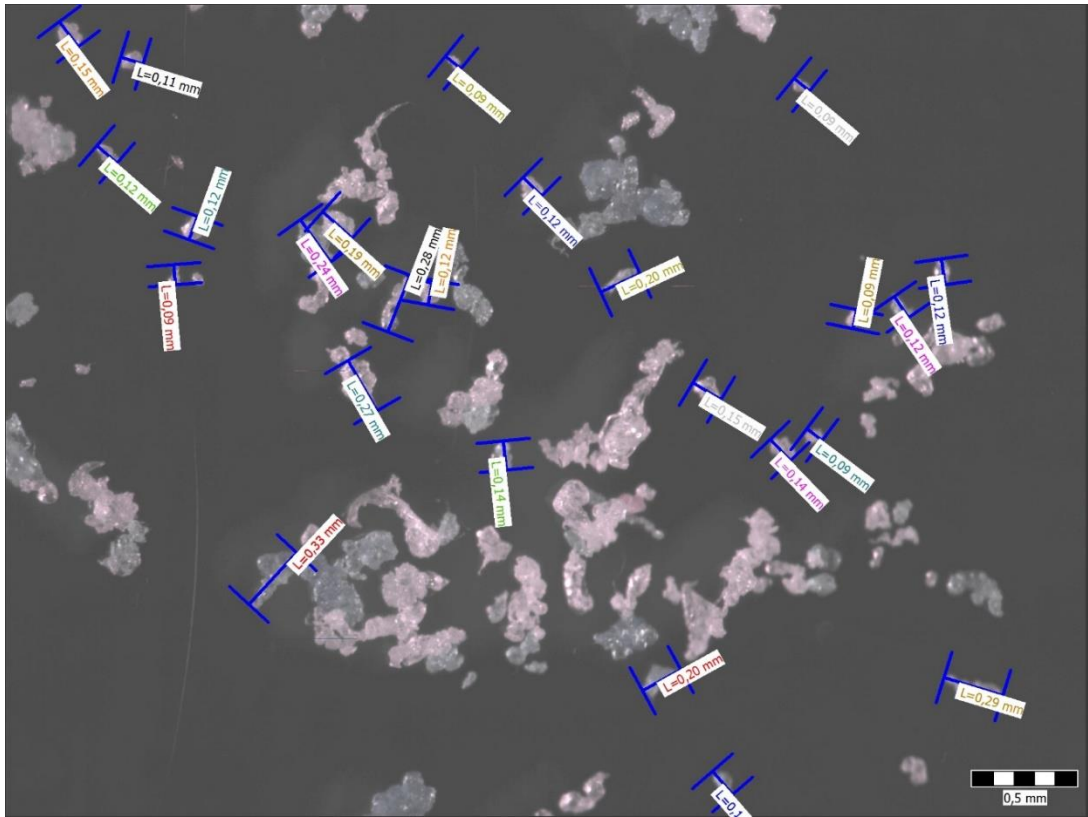
*Slika 3.10. Prikaz kivete nakon smrzavanja uzorka; a) laka frakcija, b) teška frakcija*



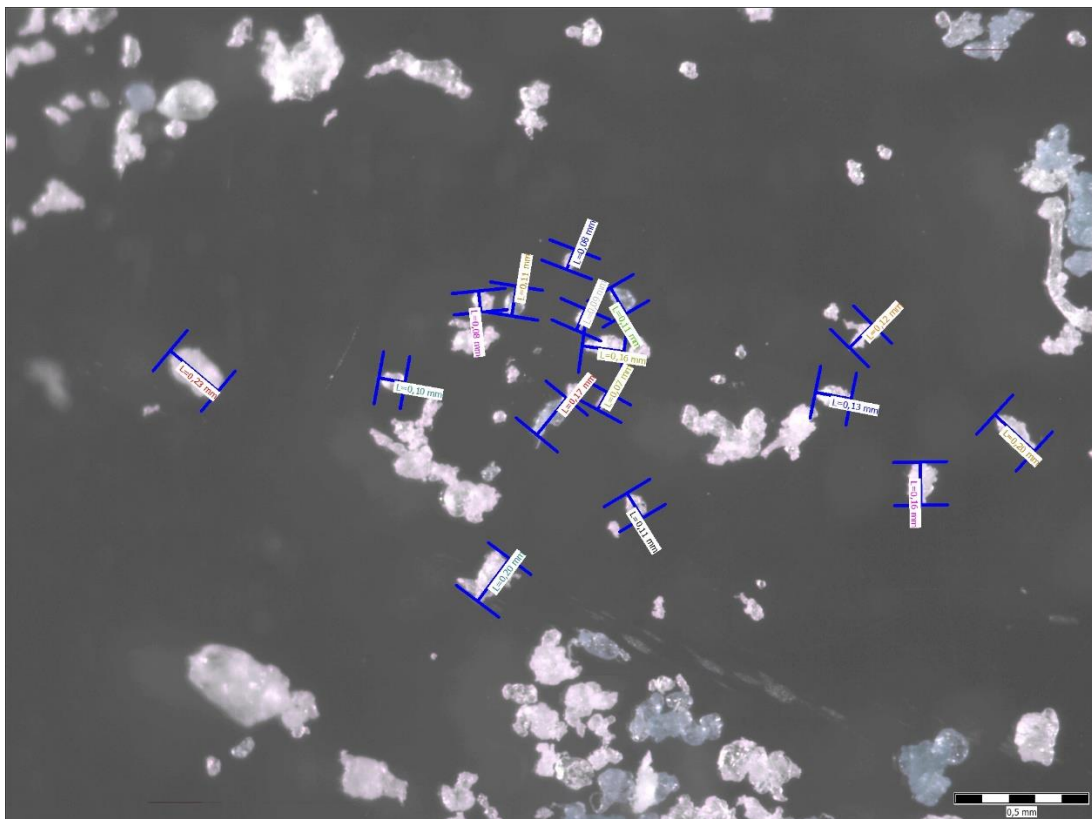
*Slika 3.11. Prikaz aparature te postupka izdvajanja lake frakcije*

Svaki uzorak lake frakcije je pogledan, te snimljen lupom. U lakoj frakciji pijesaka nađene su karbonatne ljušturice raznih organizama te neke organske tvari. Lake frakcije su izdvojene na satnim stakalcima, te slikane i izmjerene pod lupom (slika 3.12.-3.23.)

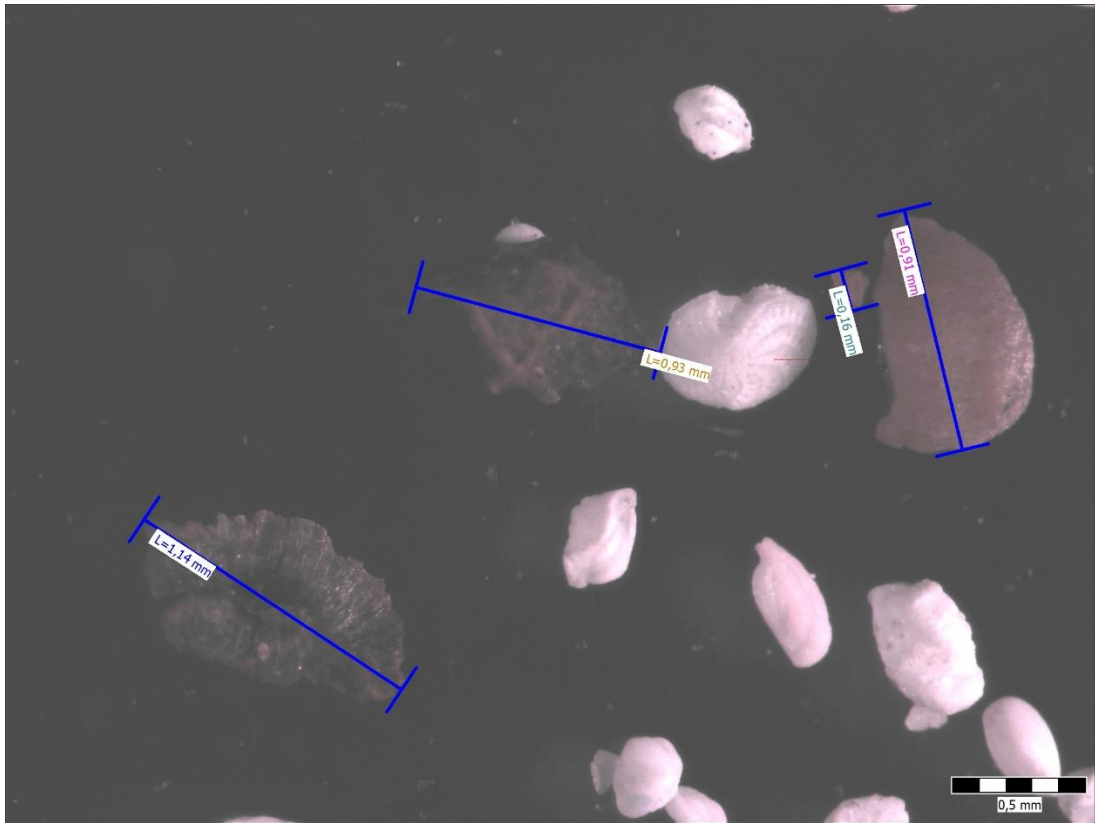




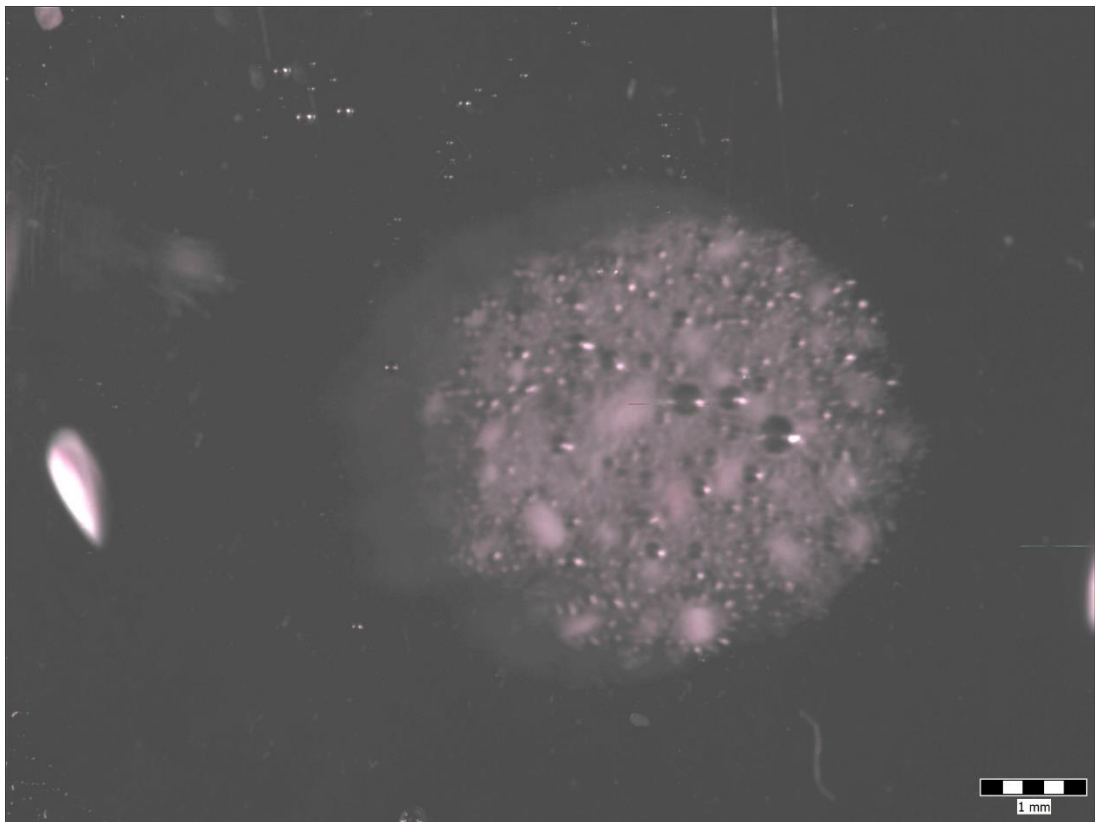
Slika 3.12. Laka frakcija 1, prikaz mikroplastike pod lupom



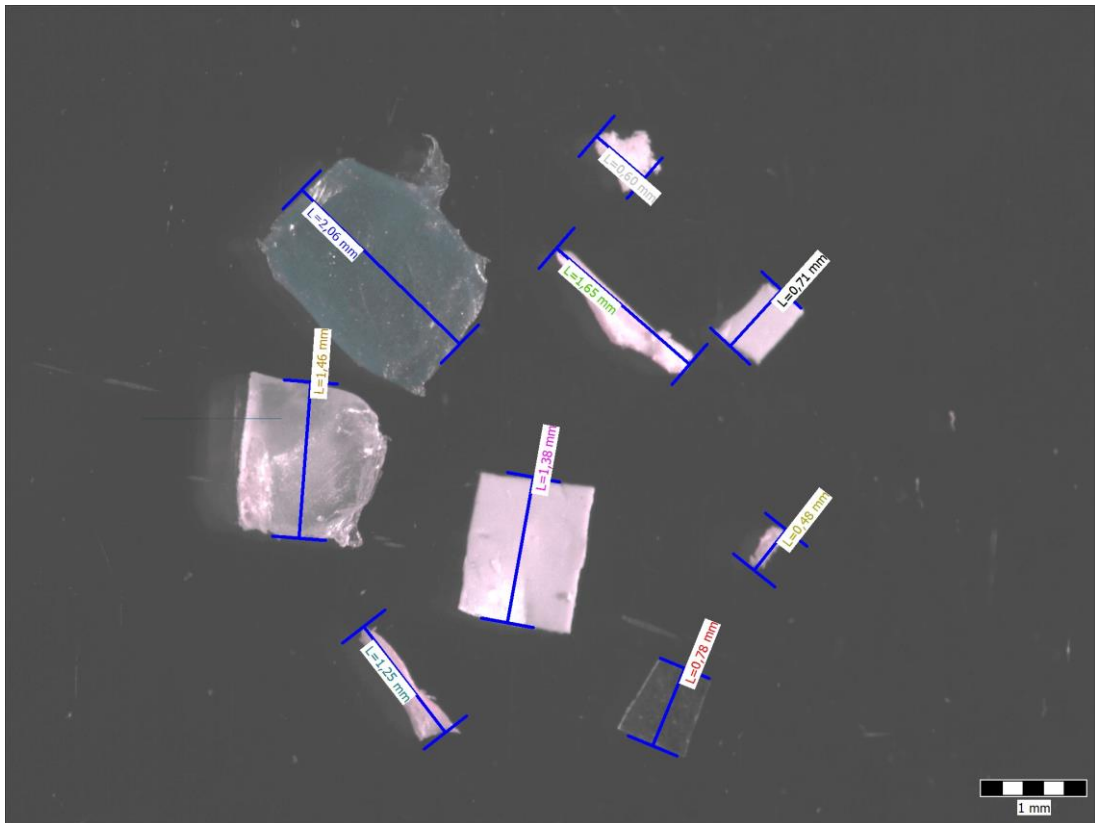
Slika 3.13. Laka frakcija 2, prikaz mikroplastike pod lupom



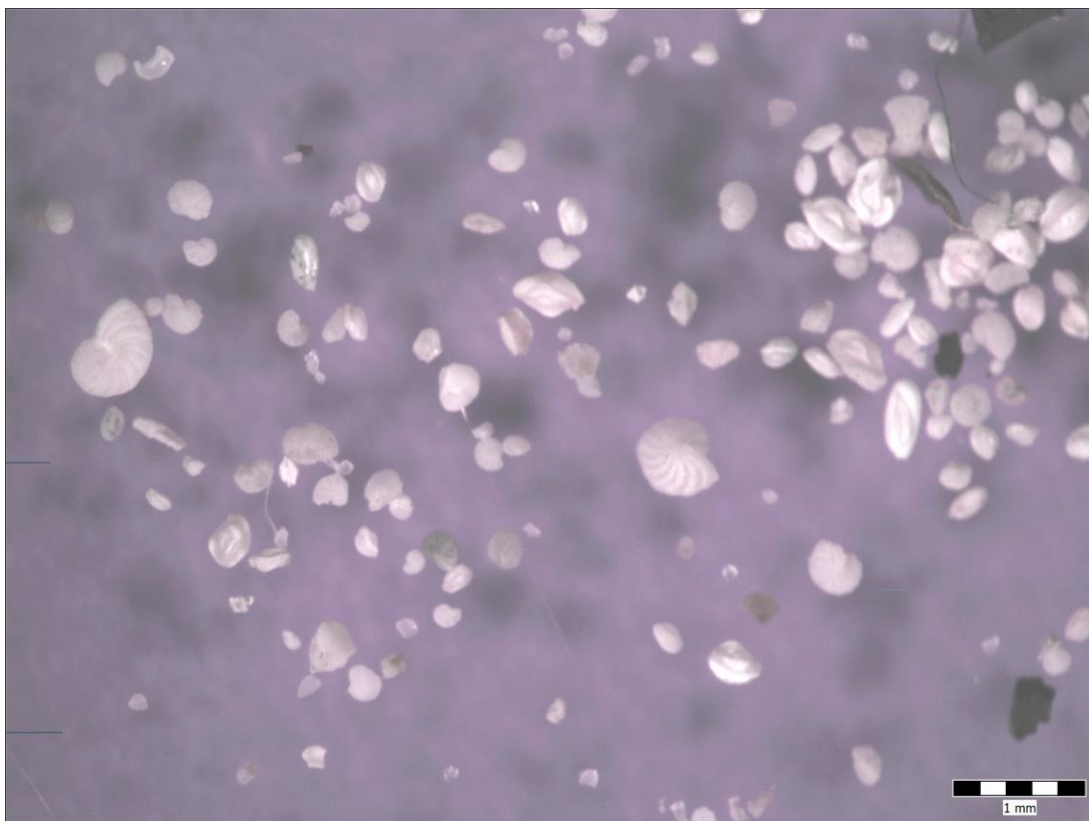
Slika 3.14. Laka frakcija 3, prikaz ljušturica i organske tvari



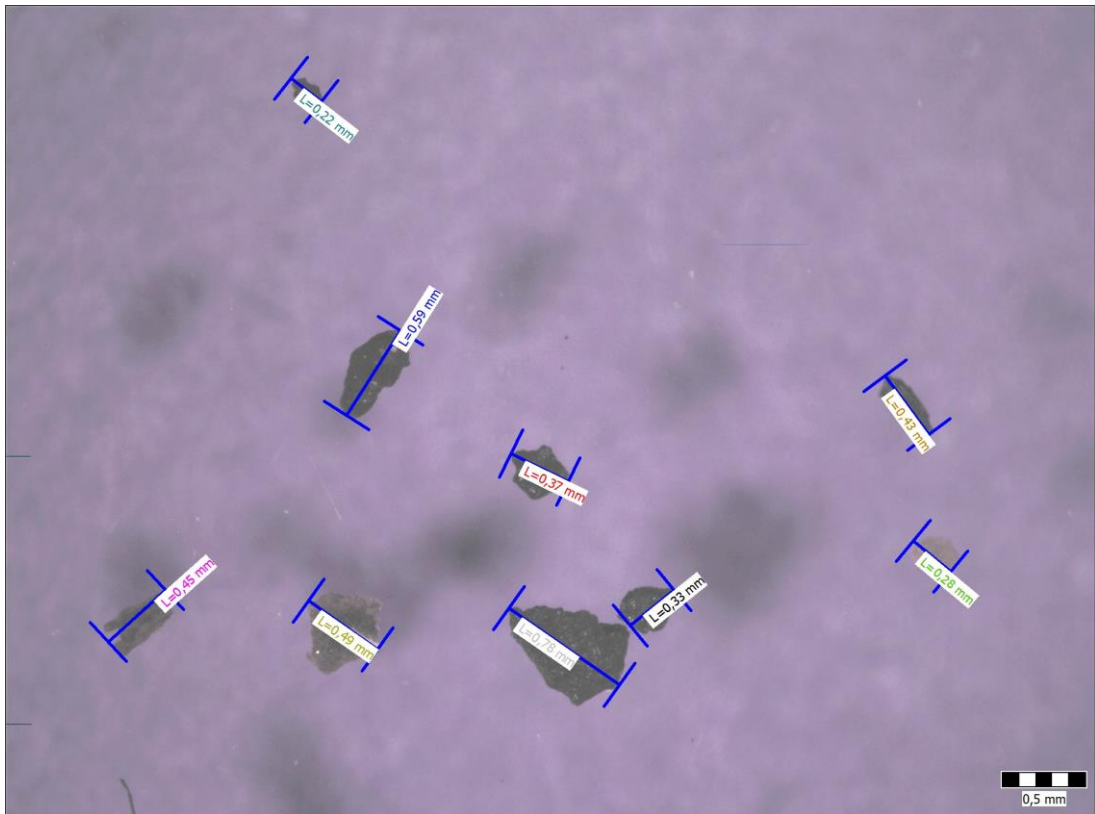
Slika 3.15. Laka frakcija 3 tijekom kapanja HCl-a kako bi se uklonile karbonatne ljušturice



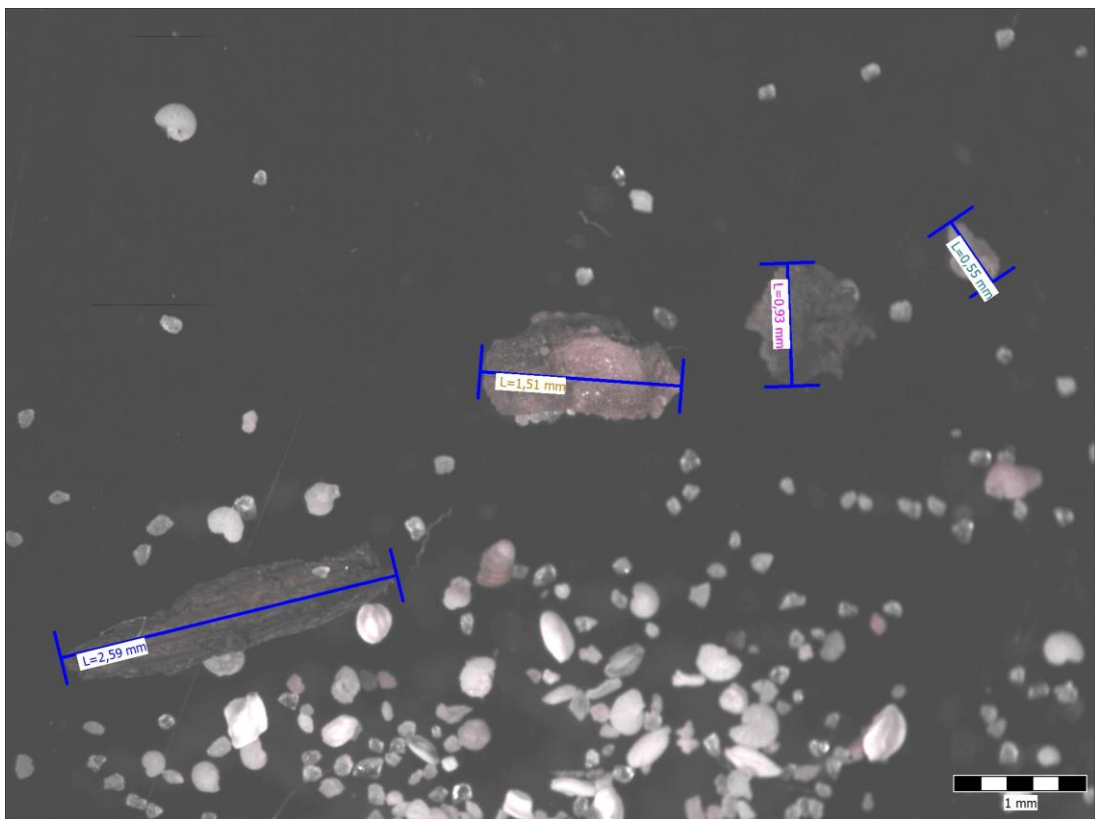
Slika 3.16. Laka frakcija 4, prikaz komadića mikroplastike



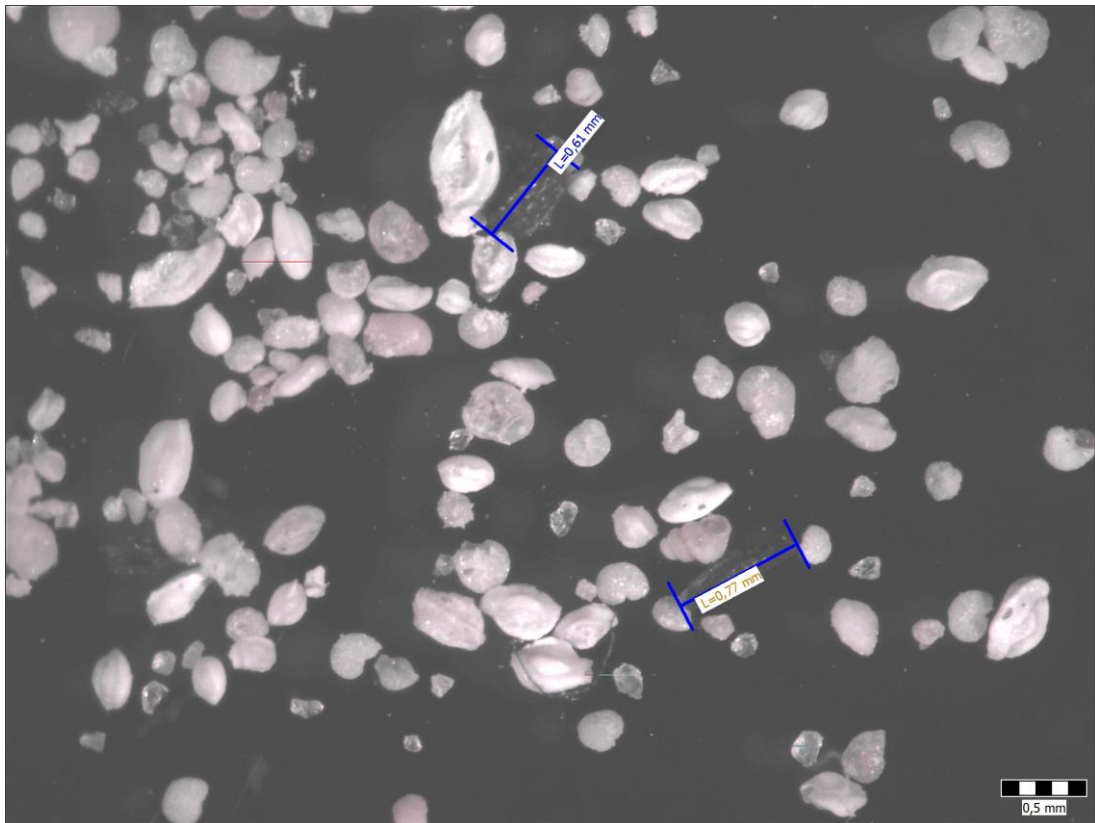
Slika 3.17. Laka frakcija 5, prikaz ljušturica foraminifera



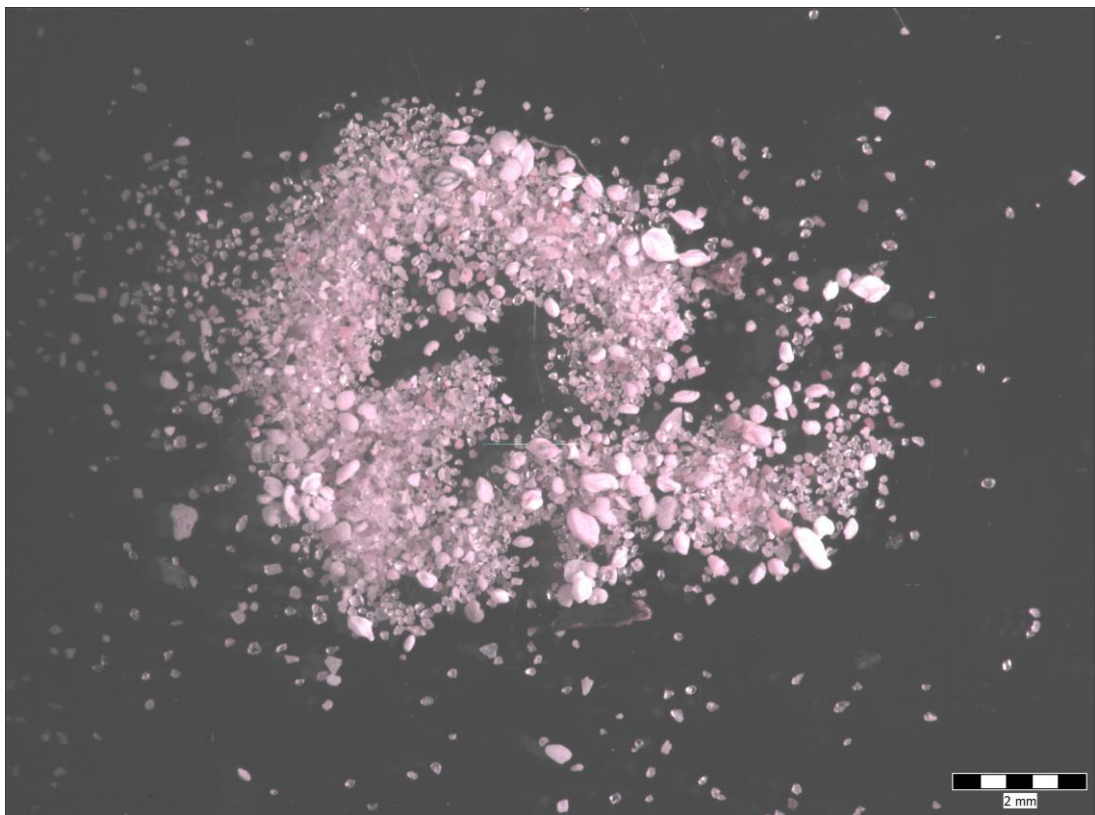
Slika 3.18. Laka frakcija 5, organska tvar



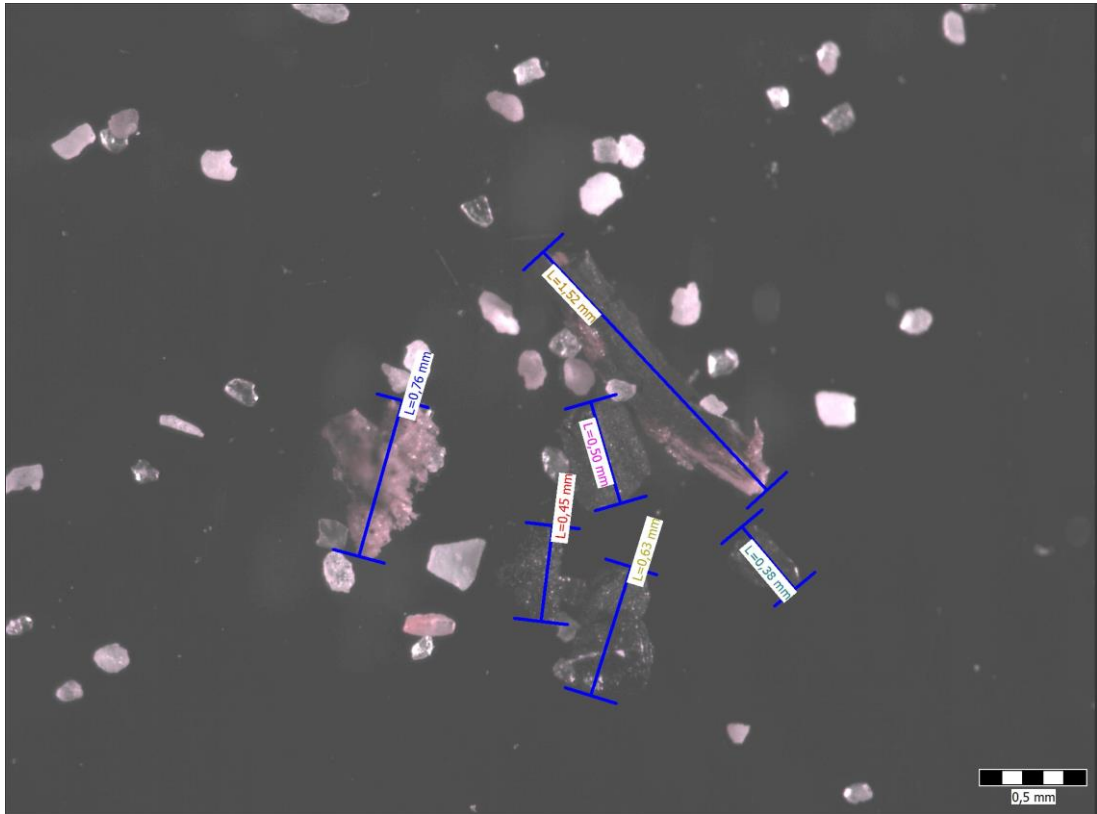
Slika 3.19. Laka frakcija 6, organska tvar



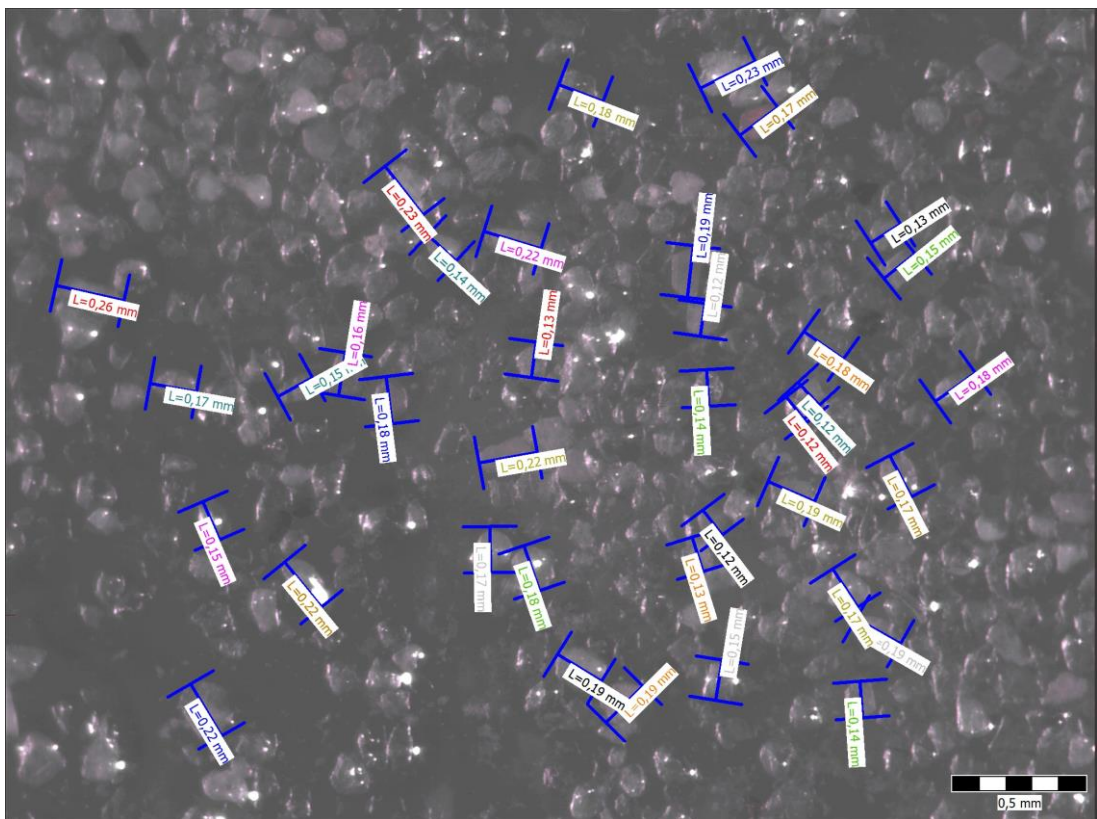
*Slika 3.20. Laka frakcija 7, ljušturice foraminifera i organska tvar*



*Slika 3.21. Laka frakcija 8, ljušturice*



Slika 3.22. Laka frakcija 8, organska tvar



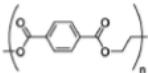





Slika 3.23. Laka frakcija 8, ostatak nakon kapanja s HCl

Sve čestice lake frakcije izdvojene separacijom snimljene su u KBr-u. Četiri uzoraka snimljeno je 5 puta kako bi bili sigurni da smo imali dobra mjerenja, a upravo je opetovano pravljenje KBr tableta sa istim materijalom koji se nalazi u KBr matriksu prednost same metode.

## 4. REZULTATI

### 4.1. BAZA PODATAKA

Kako bi se izradila vlastita interna baza podataka, sva plastična ambalaža poznate vrste mikroplastike snimljena je ATR-om, kao mjernom metodom kojom se dobiju informacije o materijalu do dubine od nekoliko  $\mu\text{m}$  u površinu uzorka, te su dobiveni određeni spektri. Na taj način uneseno je u bazu podataka 7 različitih mikroplastika. Svaki tip mikroplastike ima svoje specifične vrpce koje se poklapaju sa vrpicama definiranim u radu Jung et al., 2017., (slika 4.1.)

Polymer	Resin code	Chemical structure	Absorption bands ( $\text{cm}^{-1}$ ) used for identification <sup>a</sup>	Assignment	Reference in addition to this study
Polyethylene terephthalate (PETE)	1		1713 (a) 1241 (b) 1094 (c) 720 (d)	C=O stretch C-O stretch C-O stretch Aromatic CH out-of-plane bend	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
High-density polyethylene (HDPE)	2		2915 (a) 2845 (b) 1472 (c) 1462 (d) 730 (e) 717 (f)	C-H stretch C-H stretch CH <sub>2</sub> bend CH <sub>2</sub> bend CH <sub>2</sub> rock CH <sub>2</sub> rock	Asensio et al., 2009; Noda et al., 2007; Nishikida and Coates, 2003
Polyvinyl chloride (PVC)	3		1427 (a) 1331 (b) 1255 (c) 1099 (d) 966 (e) 616 (f)	CH <sub>2</sub> bend CH bend CH bend C-C stretch CH <sub>2</sub> rock C-Cl stretch	Beltran and Marcilla, 1997; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
Low-density polyethylene (LDPE) or linear LDPE (LLDPE)	4	 R = H or alkyl (LLDPE), PE (LDPE)	2915 (a) 2845 (b) 1467 (c) 1462 (d) 1377 (e) 730 (f) 717 (g)	C-H stretch C-H stretch CH <sub>2</sub> bend CH <sub>2</sub> bend CH <sub>3</sub> bend CH <sub>2</sub> rock CH <sub>2</sub> rock	Asensio et al., 2009; Noda et al., 2007; Nishikida and Coates, 2003
Polypropylene (PP)	5		2950 (a) 2915 (b) 2838 (c) 1455 (d) 1377 (e) 1166 (f) 997 (g) 972 (h) 840 (i) 808 (j)	C-H stretch C-H stretch C-H stretch CH <sub>2</sub> bend CH <sub>3</sub> bend CH bend, CH <sub>3</sub> rock, C-C stretch CH <sub>3</sub> rock, CH <sub>3</sub> bend, CH bend CH <sub>3</sub> rock, C-C stretch CH <sub>2</sub> rock, C-CH <sub>3</sub> stretch CH <sub>2</sub> rock, C-C stretch, C-CH stretch	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
Polystyrene (PS)	6		3024 (a) 2847 (b) 1601 (c) 1492 (d) 1451 (e) 1027 (f) 694 (g) 537 (h)	Aromatic C-H stretch C-H stretch Aromatic ring stretch Aromatic ring stretch CH <sub>2</sub> bend Aromatic CH bend Aromatic CH out-of-plane bend Aromatic ring out-of-plane bend	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007

Slika 4.1. Prikaz važnih vibracija molekula ATR FTIR spektroskopijom (preuzeto iz: Jung et al., 2017)

Baza podataka je prikazana u poglavlju Tabla 1 (slika 10.1.-10.8.)



U standardnim analizama se mogu snimiti samo dovoljno velike čestice, dok se u radu htjelo osvrnuti na čestice koje su izdvojene, ali ih se ne može direktno snimiti u ATR-u već su se snimale u KBr-u.

#### 4.2. FTIR SPEKTRI SNIMLJENI U KBR-U

U slučaju kada su uzorci mikroplastike presitni da bi bili snimljeni ATR-om, pokušat će ih se snimiti u KBr-u i vidjeti kakvi rezultati se mogu dobiti iako to nije uobičajena praksa. Za to je potrebna izrada KBr tableta koje su prikazane na slici (slika 4.10.). KBr tablete su napravljene od poznatih vrsta plastike.

Pomoću metode snimanjem KBr-om dobivene su karakteristične vrpce za poznate tipove mikroplastike što je preduvjet za korištenje KBr-a u tretiranju mikroplastike.

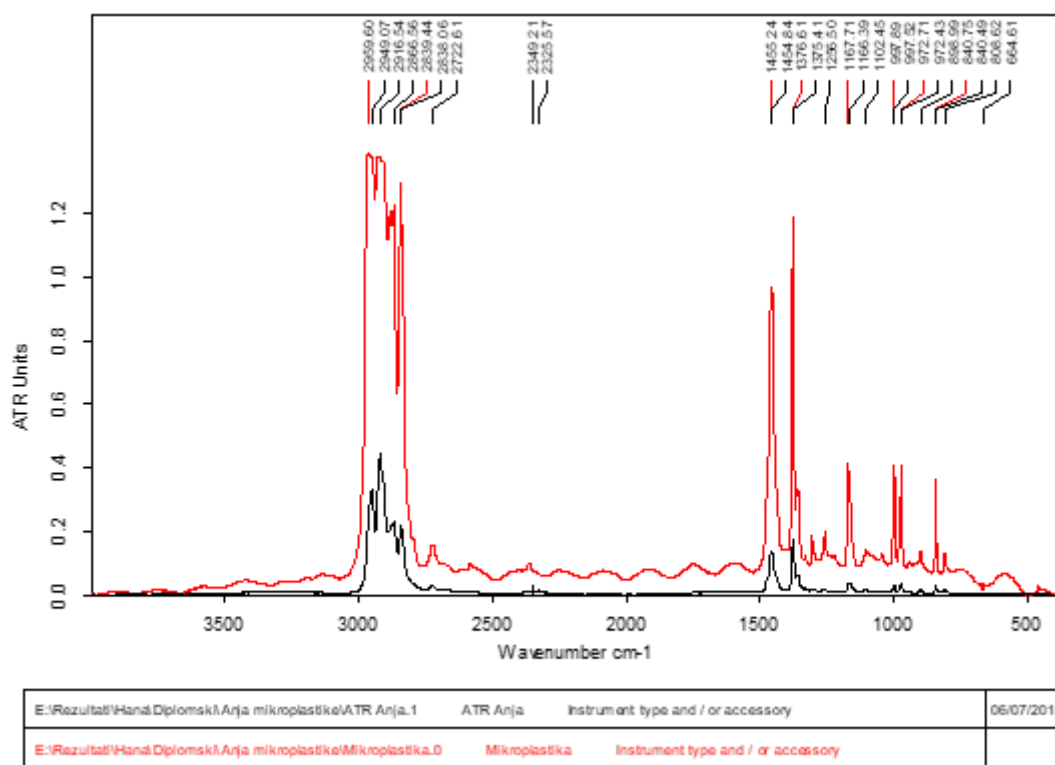


Slika 4.2. Napravljene KBr tablete

Dobiveni spektri mikroplastike snimljeni u KBr-u su prikazani u Tabli 2 (slika 11.1.-11.8.)

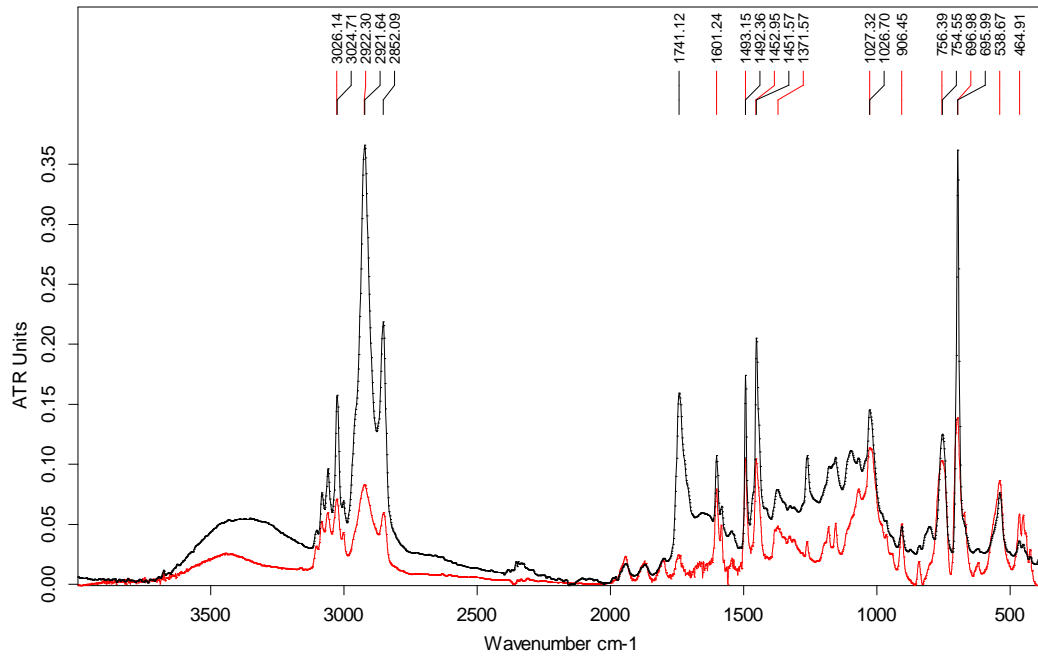
### 4.3. USPOREDBA METODA

Na slikama 4.3 – 4.10 prikazani su grafovi analize poznatih plastika metodama direktnog ATR snimanja i snimanja u KBr tableti. Crveni graf predstavlja uzorke snimljene u KBr-u, dok crni graf predstavlja uzorke snimljene u ATR-u. Na apscisi je označena duljina valova izražena u  $\text{cm}^{-1}$ , dok se na ordinati nalazi apsorbancija.



Page 1/1

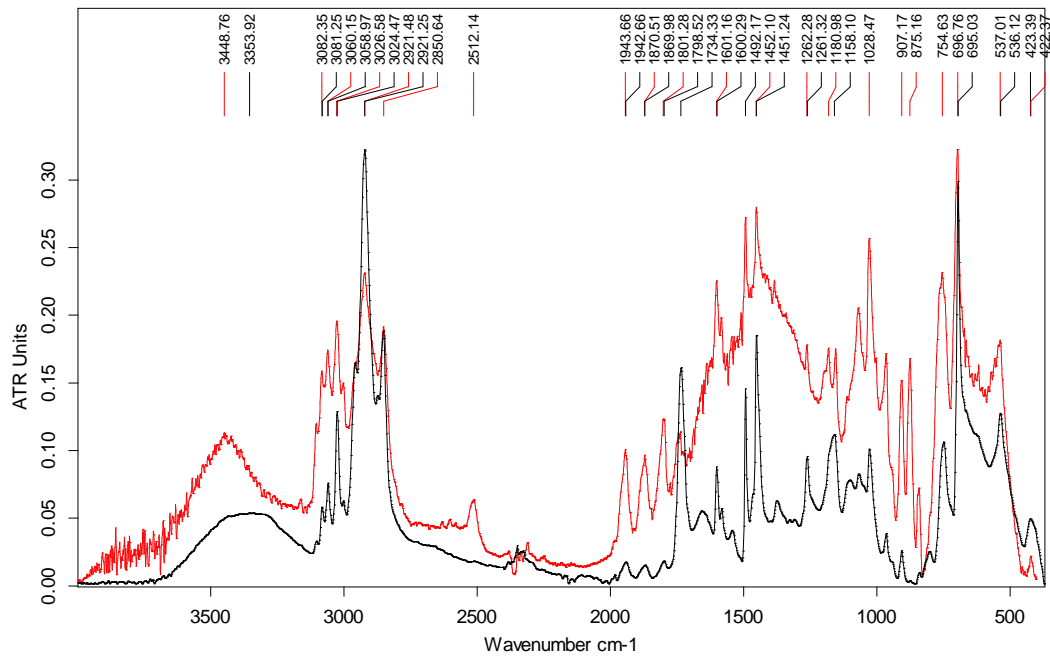
Slika 4.3. Folija od cigarete (PP)



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.2	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.1	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	

Page 1/1

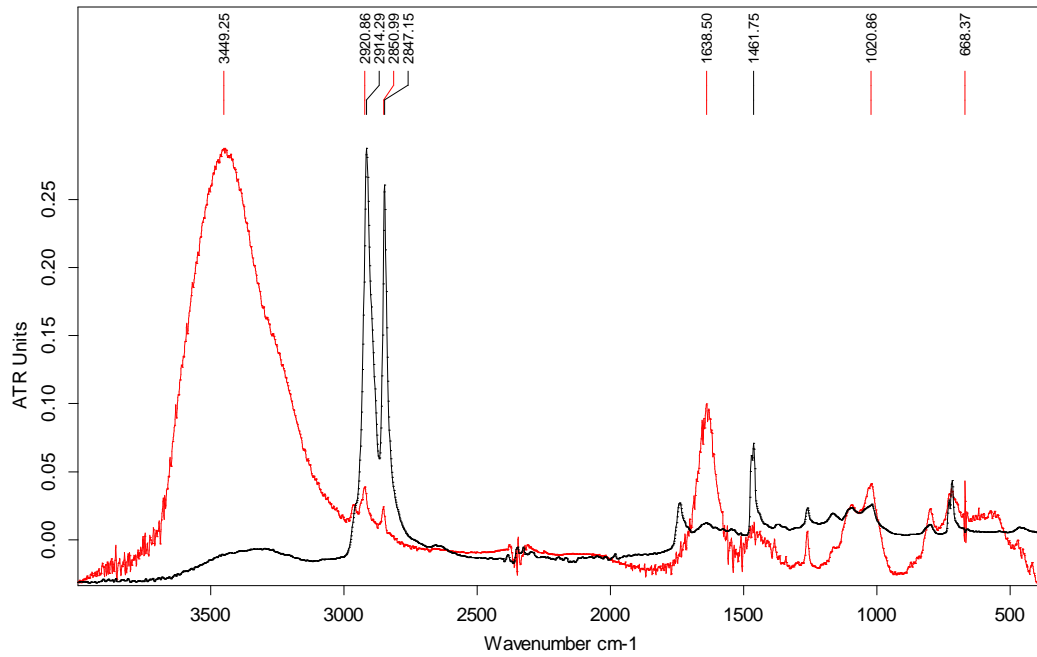
Slika 4.4. Posuda za hranu (PS)



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.3	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.2	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	

Page 1/1

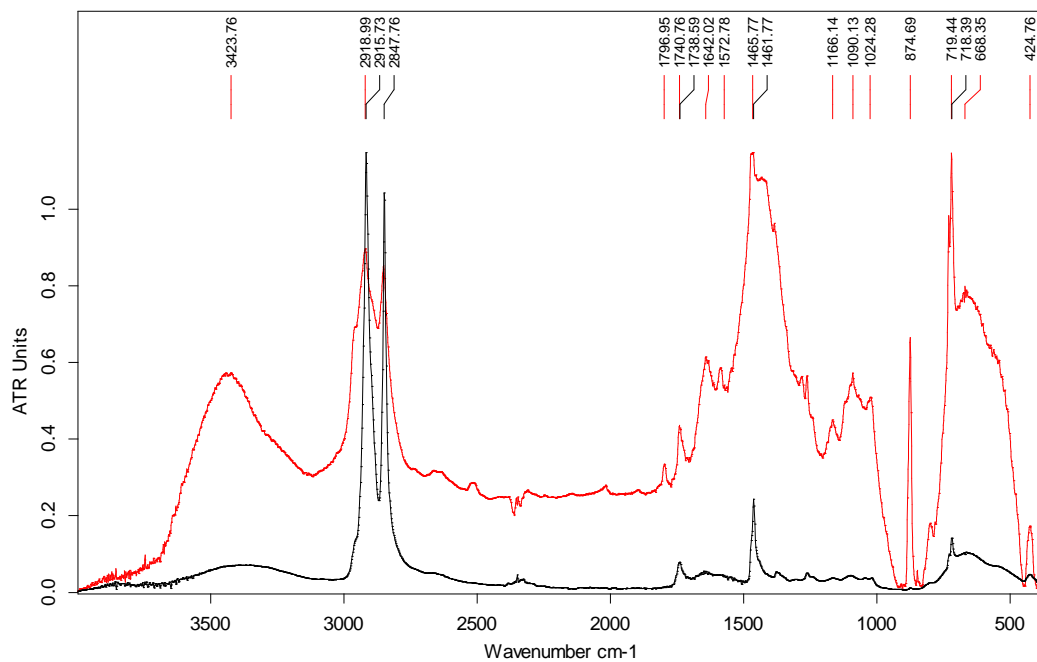
Slika 4.5. Čaša za kavu (PS)



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.4	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.3	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	

Page 1/1

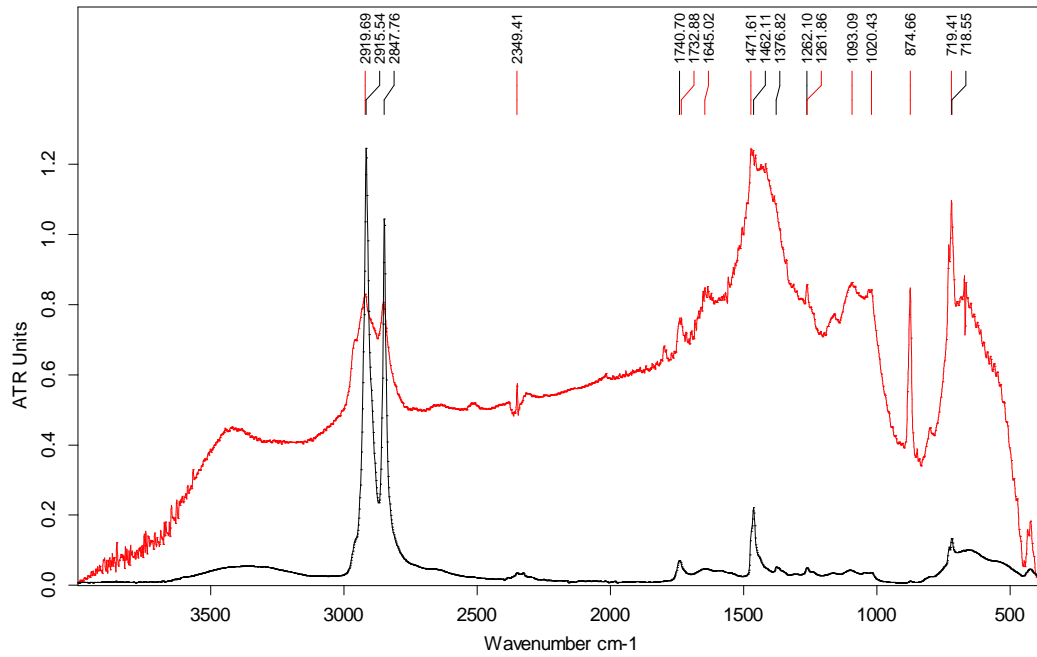
Slika 4.6. Ambalaža kreme za sunčanje (HDPE)



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.5	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.4	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	

Page 1/1

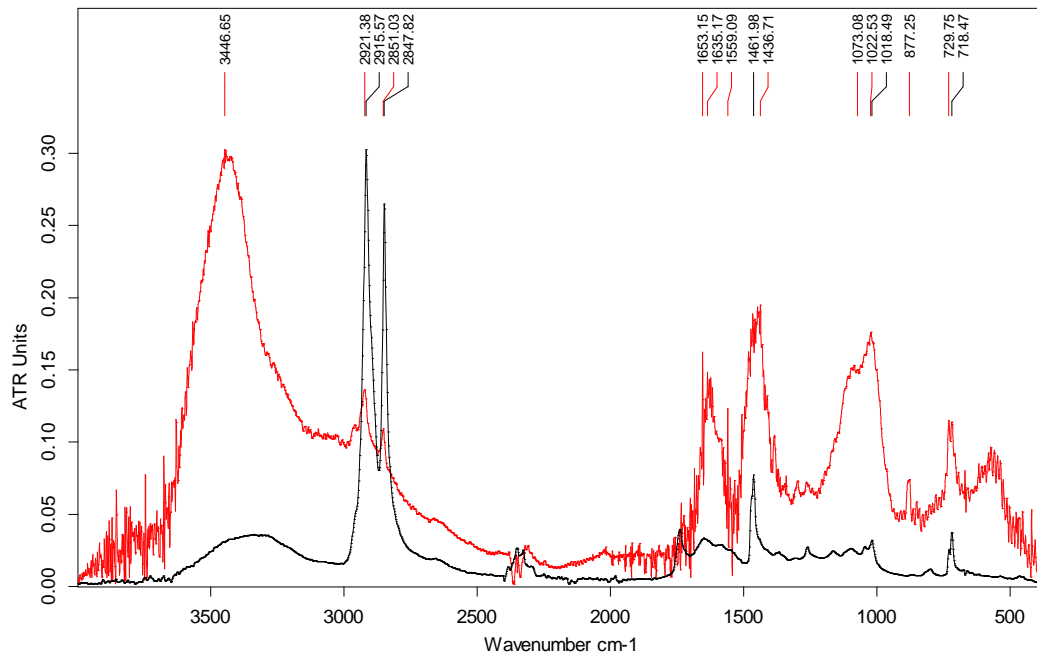
Slika 4.7. Plastična vrećica (plavi dio) (LDPE)



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.6	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.5	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	

Page 1/1

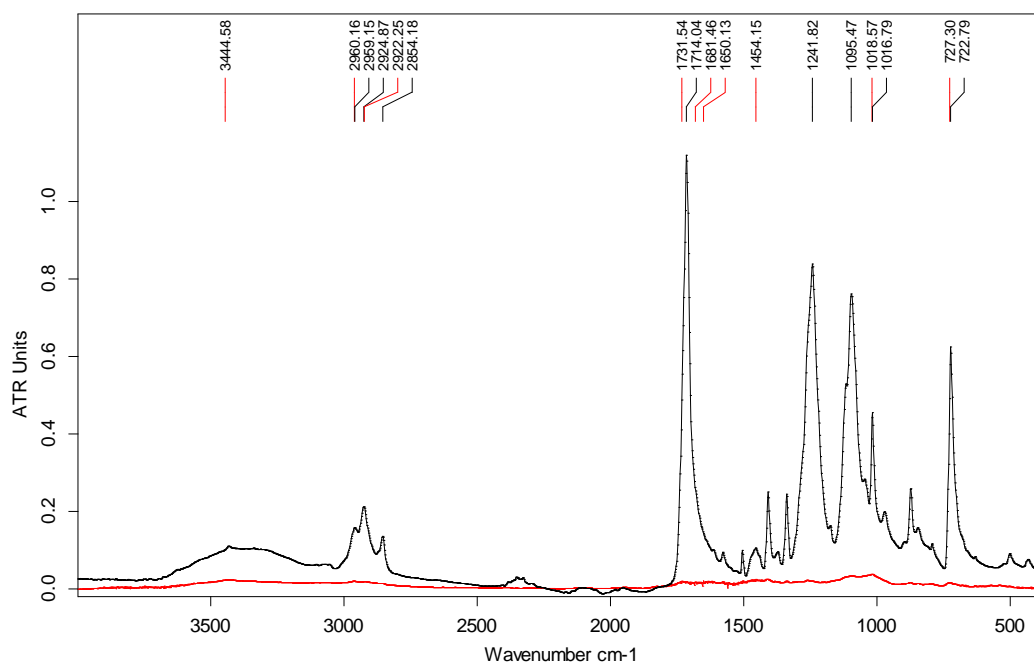
Slika 4.8. Plastična vrećica (žuti dio) (LDPE)



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.7	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.6	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	

Page 1/1

Slika 4.9. Čep od boce (HDPE)



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.8	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.7	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	

Page 1/1

Slika 4.10. Plastična boca (PET)

#### 4.4. DETERMINACIJA IZDOJENIH PLASTIKA IZ SEDIMENTA

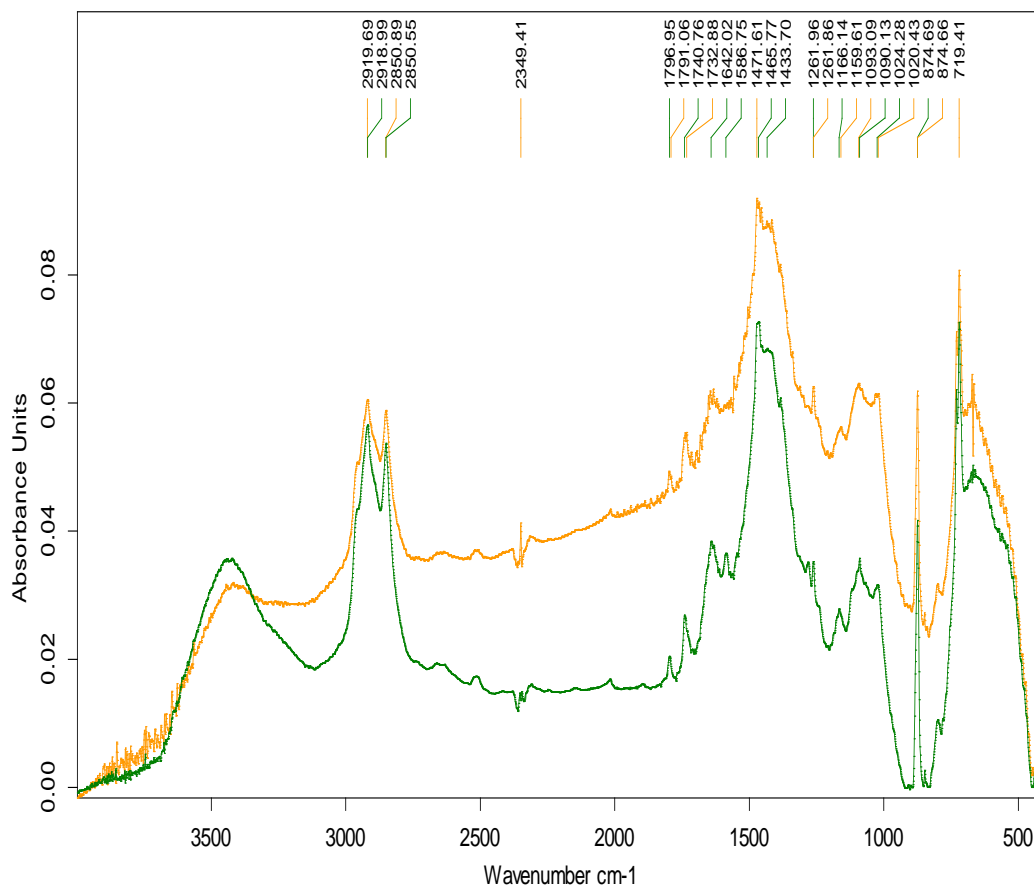
Na svim sedimentima iz kojih je izdvojena laka frakciju SPT-om gustoće  $1,5 \text{ g/cm}^3$  napravljeno je snimanje nakon što je napravljena KBr tableta. Uobičajena procedura opisana u literaturi je korištenje ATR-a, međutim nedostatak metode je da se može primijeniti samo kod većih čestica, dok su u ovaj sediment unesene već sitne čestice s ciljem provjere može li se KBr kao metoda koristiti u detektiranju mikroplastike.

Vrpce plastike se ne podudaraju s vrpčama lake frakcije pijeska pa se može zaključiti kako u pijesku nije nađena mikroplastika. Samo se jedna vrpca karakteristična za polistiren (čša za kavu i posuda za hranu) na  $693,85 \text{ cm}^{-1}$  podudara s jednom vrpcom lake frakcije pijeska, no jedna vrpca preklapanja nije dovoljna da bi se utvrdilo da u uzorku ima te vrste plastike (tabla 3, slika 12.6. i 12.7.).

Spektri su vidljivi u poglavlju Tabla 3 (slika 12.1.-12.8.)

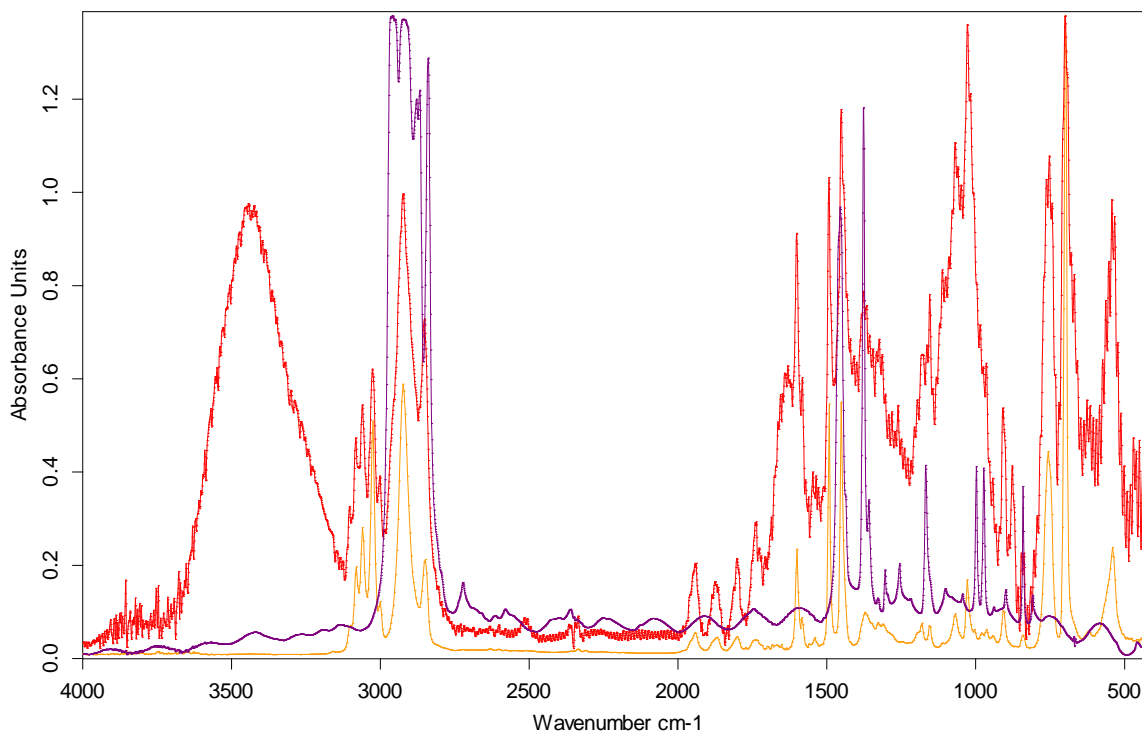
#### 4.5. UTJECAJ PLASTIKE NA DOBIVENI SPEKTAR

Jedna od ambalaža je plastična vrećica na kojoj su vidljive različite boje. Snimljene su dvije boje kako bi se utvrdilo utječe li boja na dobiveni spektar snimanja. Prema grafu je vidljivo da boja ne utječe na dobiveni spektar, te da se radi o istoj vrsti plastike (LDPE).



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\neobradjei\Mikroplastika.4	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	21/05/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\neobradjei\Mikroplastika.5	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	21/05/2018

Slika 4.11. Spektar plavog (plavi graf) i žutog (zeleni graf) dijela plastične vrećice



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.0	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	21/05/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika izvojena.5	Mikroplastika izvojena	Instrument type and / or accessory	06/06/2018
C:\Program Files\OPUS_65\search\Hit333.0	POLYSTYROL 7000	CAST FILM FROM THF ON KBR	

Page 1/1

*Slika 4.12. Usporedba grafova poznate plastike (crveni graf) sa internom bazom podataka (narančasti graf) i našom bazom podataka (ljubičasti graf)*

Na slici 4.12. crveni graf predstavlja KBr tabletu koja sadrži svu do sada ispitivanu plastiku (PP, PS, HDPE, LDPE, PET), no nakon snimanja spektra, sustav u bazi podataka pronalazi samo polistiren (narančasti graf) koji se potom uspoređuje s polistirenom kojeg smo unijeli u bazu (ljubičasti graf) i vidljivo je vrlo dobro preklapanje. Postavlja se pitanje zbog čega sustav ne prepoznaje ostalu plastiku. Ovo je očiti primjer nedostatka ove metode.



## 5. RASPRAVA

Snimanjem folije od cigareta (slika 4.3.), posude za hranu (slika 4.4.) i čaše za kavu (slika 4.5.) dobivene su karakteristične vrpce na temelju čega je zaključeno da se radi o polipropilenu i polistirenu. Karakteristične vrpce za polipropilen su:  $2959,60\text{ cm}^{-1}$ ,  $2839,44\text{ cm}^{-1}$ ,  $1455,24\text{ cm}^{-1}$ ,  $1376,61\text{ cm}^{-1}$ ,  $1167,71\text{ cm}^{-1}$ ,  $997,89\text{ cm}^{-1}$ ,  $972,71\text{ cm}^{-1}$ ,  $840,75\text{ cm}^{-1}$ , a za polistiren (posuda za hranu):  $3026,14\text{ cm}^{-1}$ ,  $2922,30\text{ cm}^{-1}$ ,  $1601,24\text{ cm}^{-1}$ ,  $1493,15\text{ cm}^{-1}$ ,  $1452,96\text{ cm}^{-1}$ ,  $1027,32\text{ cm}^{-1}$ ,  $696,98\text{ cm}^{-1}$ ,  $538,67\text{ cm}^{-1}$ , te polistiren (čša za kavu):  $3026,58\text{ cm}^{-1}$ ,  $2921,48\text{ cm}^{-1}$ ,  $1601,16\text{ cm}^{-1}$ ,  $1452,10\text{ cm}^{-1}$  (Jung et al. 2017).

Snimanjem ambalaže kreme za sunčanje dobiven je spektar KBr-om (slika 4.6.). Spektar KBr tablete nije dao rezultate u skladu s poznatom vrstom plastike u tableti. Pretpostavka je da KBr tableta nije dobro napravljena zbog same debljine plastike, pa sukladno s time niti spektar iste KBr tablete nije dobro snimljen.

Snimanjem ambalaže plastične vrećice (plavi dio) (slika 4.7.) vidljiva je vrpca  $3423,76\text{ cm}^{-1}$  na kojoj dolazi do O-H istezanja što ukazuje da je u uzorku bila voda. Moguće da je KBr pri izradi tableta navukao vlagu jer je hidrofilan. Također na ovom spektru je izražena vrpca na  $874,69\text{ cm}^{-1}$  koja nije definirana. Ostale vrpce lijepo pokazuju da je riječ o polietilenu male gustoće ( $2918,99\text{ cm}^{-1}$ ,  $1465,77\text{ cm}^{-1}$ ,  $719,44\text{ cm}^{-1}$ ) (Jung et al., 2017). Također je vidljiva vrpca oko  $1377\text{ cm}^{-1}$  koja je izričito karakteristična za LDPE na kojoj dolazi do  $\text{CH}_3$  savijanja (Jung et al., 2017).

Na slici 4.8. gdje je prikazan spektar ambalaže plastične vrećice (žuti dio) je ponovno vidljiva vrpca na početku grafa na kojoj dolazi do O-H istezanja i pokazuje da je u uzorku prisutna voda. Vrpca na  $874,66\text{ cm}^{-1}$  nije definirana. Ostale vrpce lijepo pokazuju da je u uzorku polietilen male gustoće ( $2919,69\text{ cm}^{-1}$ ,  $1471,61\text{ cm}^{-1}$ ,  $719,41\text{ cm}^{-1}$ ) (Jung et al., 2017).

Snimanjem spektra čepa od boce (slika 4.9.) dobivene su vrpce koje se ne poklapaju sa karakterističnim vrpcama za polietilen velike gustoće. Zbog debljine same plastike, pretpostavlja se da KBr tableta nije napravljena prema pravilima te spektar ne pokazuje vrpce određene za HDPE. Jedina vrpca koja se podudara je na  $729,75\text{ cm}^{-1}$ .

Spektar boce (slika 4.10., crni graf) koji je snimljen u ATR-u lijepo pokazuje vrpce karakteristične za polietilen tereftalat (PET) ( $1714,04\text{ cm}^{-1}$ ,  $1241,82\text{ cm}^{-1}$ ,  $1095,47\text{ cm}^{-1}$ ,  $722,79\text{ cm}^{-1}$ ) (Jung et al., 2017), dok crveni graf, odnosno komadići boce snimljeni u KBr-u ne

pokazuju vrpce karakteristične za PET. Pretpostavka je da KBr tableta nije odgovarajuće pripremljena zbog debljine same plastike pa stoga niti uzorak nije dobro snimljen.

Četiri uzorka mikroplastike (folija od cigareta, posuda za hranu, čaša za kavu i plastična vrećica) uspješno su detektirana, dok 3 uzorka (ambalaža kreme za sunčanje, čep od boce i boca) nisu detektirani KBr-om.

Zbog same debljine navedenih ambalaža otežano je pravljenje KBr tableta pa sukladno s time nisu dobiveni prikladni spektri samih plastika. Za dobivanje odgovarajućeg spektra potrebna je pravilna izrada KBr tableta, što u ovoj analizi to nije bilo moguće izvesti na svim uzorcima. Determinacija mikroplastike pomoću KBr tableta bi bila posebno iskoristiva kod manjih čestica koje su prisutne u uzorku, ali zbog malih dimenzija ih nije moguće snimiti ATR metodom. Nastavak istraživanja bi mogao ići u smjeru utvrđivanja idealnog omjera KBr praha od kojih se izrađuje KBr tableta i unesene mikroplastike (a) i utvrđivanja postoji li mogućnost izrade tablete od drugog matriksa, čijom bi se upotrebom dobile točne vrpce, a samim time i determinacija mikroplastike bi bila moguća i za sitnije čestice (b).

## 6. ZAKLJUČAK

Detaljnou analizom poznatih pet vrsta plastike dobiveni su rezultati na temelju kojih su doneseni slijedeći zaključci:

- Metodom separacije pomoću tekućine natrijevog polivolframata (SPT) gustoće  $1,5 \text{ g/cm}^3$  uspješno su izdvojene čestice mikroplastike. Navedeni spoj je manje toksičan od onih koji se uobičajeno koriste kod separacije mikroplastike, pa bi utvrđeno bilo dobro dodatno razviti kao metodu čime bi se smanjio negativan utjecaj na okoliš.
- Pomoću ATR snimanja na FTIR-u napravljena je baza podataka najčešće prisutne mikroplastike u sedimentu, koristeći poznate vrste plastika (PET, HDPE, LDPE, PS, PP) čija je točnost potvrđena literaturnim navodima.
- Korištenje tableta KBr-a nije pokazalo točne rezultate u svim mjerenjima (tri od sedam mjerenja) te ju bez dodatnih dorada možemo isključiti kao metodu kod analize mikroplastike.

## 7. LITERATURA

- Andrady, A. L., (2011). Microplastic in the maine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 1596-1605.
- Arthur, c., Baker, J., Bamford, H., (2009). Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris, p. 49 (NOAA Tehnical Memorandum NOS-OR&R-30).
- Bolch, C. J. S., (1997). The use of sodium polytungstate for the separation and concentration of living dinoflagellate cysts from marine sediments. *Phycologia*: November 1997, Vol. 36, No. 6, pp. 472-478.
- Browne, M. A., (2015). Sources and pathways of microplastic to habitats. In: Bergman, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds). *Marine anthropogenic litter*. Springer, Berlin, 229-244.
- Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T. S., Thompson, R. C., (2011). Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environmental Science & Technology*, 45, 9175-9179.
- Budimir, S. Mikroplastika u morima. Udruga BIOM (14.04.2014.) URL: <https://www.biom.hr/vijesti/mikroplastika-u-morima/> (pristupljeno: 14.01.2019.)
- Claessens, M., De Meeser, S., Van Landuyt, L., De Clerck, K., Janssen, C.R., (2011). Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution Bulletin* 62, 2199-2204.
- Costa, M. F., Ivar, J. A. Christina, M., Angela, B. A., Paula, S., Ivar do Sul, J. A. et al., (2010). On the importance of size of plastic fragment and pellets on the strandline: a snapshot of a Brazilian beach. *Environmental Monitoring and Assessment*, 168(1-4), 299-304.
- D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: "Introduction to Spectroscopy", Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, 2001.
- Doyle, M.J., Watson, W., Bowlin, N.M., Sheavly, S.B., (2011). Plastic particles in coastal pelagic ecosystemms of the northeast Pacific Ocean. *Mar. Environ. Res.* 71, 41-52

- Fisner M., Taniguchi S., Moreira F., Bicego M. C., Turra A., (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plastic pellets: variability in the concentration and composition at different sediment depths in a sandy beach. *Marine Pollution Bulletin*, 70, 219-226.
- Frias, J., Sobral, P., & Ferreira, A. M., (2010). Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. *Marine Pollution Bulletin*, 60(11), 1988–1992.
- Harrison, J. P., Ojeda, J. J., & Romero-Gonzalez, M. E., (2012). The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. *Science of the Total Environment*, 416, 455–463.
- HUS, M., (1996). Primjena novih metoda u analizi kemijske strukture i sastava drveta. *Kem. ind.*, 45(11): 395–398, Zagreb.
- Ivar do Sul, J. A., Costa M. F., (2014). The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environmental Pollution*, 185, 352-364.
- Jung, M. R., Horgen, D. F., Orski, S. V., Rodriguez, G. V. Beers, K. L., Balazs, G. H., Jones, T. T., Work, T. M., Brignac, K. C., Royer, S-J., Hyrenbach, K. D., Jensen, B. A., Lynch, J. M., (2017). Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 127 (2018) 704-716.
- Leipe, C., Kobe, F., Müller, S., (2018). Testing the performance of sodium polytungstate and lithium heteropolytungstate as non-toxic dense media for pollen extraction from lake and peat sediment samples.
- Liebezeit, G., Dubaish, F., (2012). Microplastics in beaches of the East Frisian Islands Spiekeroog and Kachelotplate. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 89, 213-217.
- McDermid, K. J., and McMullen. T., L., (2004). Quantitative analysis of small-plastic debris on beaches in the Hawaiian archipelago. *Marine Pollution Bulletin*. 48(7-8):790-794.
- MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter, (2013). *Monitoring Guidance for Marine Litter in European Seas*, Draft Report. European Commission, Brussels.
- Munsterman, D., and Kerstholt, S., (1995). Sodium polytungstate, a new non-toxic alternative to bromoform in heavy liquid separation. *Review of Paleobotany and Palynology* 9 (1996) 417-422.

Nerland I. L., Halsband C., Allan I., Thomas K. V., (2014). Microplastics in marine environments: Occurrence, distribution and effects. Norwegian Institute for Water Research.

Ng, K. L., & Obbard, J. P., (2006). Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 52(7), 761-767.

Norén, F., Naustvoll, L.-J., (2010). Survey of Microscopic Anthropogenic Particles in Skagerrak (Commissioned by KLIMA – Og Forurensningsdirektoratet).

Ogata Y., Takada H., Mizukawa K., Hiraia H., Iwasaa S., Endo S., Mato Y., Saha M., Okuda K., Nakashima A., Murakami M., Zurcher N., Booyatumanondo R., Zakaria M. P., Dung L. Q., Gordon M., Miguez C., Suzuki S., Moore C., Karapanagiotik H. K., Weerts S., McClurg T., Burren E., Smith W., Van Velkenburg M., Lang J. S., Lang R. C., Laursen D., Danner B., Stewardson N., Thompson R. C., (2009). International Pellet Watch: global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1437-1446.

Perešin, A., (2015). Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom. Završni rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Perusco, V. S., (2017). Mikroplastika prijatnja morskom okolišu. Portaloko.hr (18.12.2017.) URL: <http://www.portaloko.hr/clanak/mikroplastika-prijatnja-morskom-okolisu/0/99088/> (pristupljeno: 14.01.2019.).

Reddy, M. S., Basha, S., Adimurthy, S., & Ramachandraiah, G., (2006). Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya ship-breaking yard, India. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 68(3-4), 656-660.

Rios L. M., Jones P. R., Moore C., Narayan U. V., (2010). Quantitation of persistent organic pollutants adsorbed on plastic debris from the Northern Pacific Gyre's "eastern garbage patch". *Journal Of Environmental Monitoring*, 12, 2226-2236.

Rochman C. M., Hoh E., Hentschel B. T., Kaye S., (2013). Long-term field measurement of sorption of organic contamination to five types of plastic pellets: implications for plastic marine debris. *Environmental and Science Technology*, 47, 1646-1654.

Sauria G., Alani S., (2014). Floating debris in the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 86, 494-504.

Savage, N., M., (1988). The use of sodium polytungstate for conodont separations. *Journal of Micropaleontology*, 7, 39-40.

Shaw, D. G., Day, R. H., (1994). Colour - and form-dependent loss of plastic micro-debris from the North Pacific Ocean; *Mar. Pollut. Bull.*, 28 (1) (1994), pp. 39-43.

Teuten E. L., Rowland S. J., Galloway T. S., Thompson R. C., (2007). Potential of plastic to transport hydrophobic contaminants. *Environmental and Science Technology*, 41 (22), 7759-7764.

Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., et al., (2004). Lost at sea: Where is all the plastic? *Science*, 304(5672), 838.

Tutman, P., Varezić, D., B., Prvan, M., Božanić, J., Nazlić, M., Šiljić, J., Pavičić, M., (2017). Integrirano planiranje u cilju smanjivanja utjecaja morskog otpada projekt DeFisGear, 2-11.

Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, V., Rella, R., Sturaro, A., et al., (2013). Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, 54-61.

## 8. IZVORI

Izvor 1: <https://www.cbc.ca/news2/interactives/ocean-garbage/> (pristupljeno: 03.01.2019)

Izvor 2: <https://www.sciencehistory.org/the-history-and-future-of-plastics> [1] (pristupljeno 14.01.2019)

Izvor 3: <https://www.darrinqualman.com/global-plastics-production/> (pristupljeno: 17.01.2019.)



## 9. POPIS SLIKA

Slika 1.1. Vrste plastičnog materijala (prilagođeno prema Andrady 2011; Wang et al., 2016) .....	2
Slika 1.2. Prikaz 5 velikih vrtloga (prilagođeno prema izvoru: <a href="https://www.cbc.ca/news2/interactives/ocean-garbage/">https://www.cbc.ca/news2/interactives/ocean-garbage/</a> ) .....	4
Slika 1.3. Godišnja proizvodnja plastike u svijetu (prilagođeno prema: Darrin Qualman: Global plastic production) .....	7
Slika 1.4. Prikaz porasta plastične produkcije do 2050. godine (prilagođeno prema Ryan, 2015) .....	8
Slika 2.1. Lokacije uzorkovanja morskog otpada s plaža, površine mora, morskog dna, mikroplastike u ribama, izgubljenih ribarskih mreža te lokacije ribarskih luka Tribunj i Vira (Tutman et al., 2017) .....	10
Slika 2.2. Ukupni udio morskog otpada sakupljenog na plažama po kategorijama (plastika, obrađeno drvo, metal, tekstil, guma, staklo i keramika i papir) (prilagođeno prema Tutman et al., 2017) .....	11
Slika 2.3. Koncentracija mikroplastike na plažama (Tutman et al., 2017) .....	12
Slika 2.4. Količine otpada iz mora po kategorijama prikupljenog od studenog 2014. do ožujka 2016. godine (Tutman et al., 2017) .....	13
Slika 3.1. Tensor 27 spektrometar za snimanje FTIR spektra pripremljen za snimanje u ATR-u .....	15
Slika 3.2. Shematski prikaz FTIR spektrometra .....	16
Slika 3.3. Prikaz mjerenja gustoće SPT-a pomoću areometra .....	18
Slika 3.4. Plastika korištena u istraživanju .....	19
Slika 3.5. Prikaz usitnjene ambalaže brusilicom .....	19
Slika 3.6. Analitička vaga .....	20
Slika 3.7. a) preša, b) nosač za prešu, c) pločice za nosač, d) cilindar .....	21
Slika 3.8. Uložak za snimanje KBr tableta .....	21
Slika 3.9. Kivete s uzorcima prije smrzavanja .....	22
Slika 3.10. Prikaz kivete nakon smrzavanja uzorka; a) laka frakcija, b) teška frakcija .....	23
Slika 3.11. Prikaz aparature te postupka izdvajanja lake frakcije .....	24
Slika 3.12. Laka frakcija 1, prikaz mikroplastike pod lupom .....	25
Slika 3.13. Laka frakcija 2, prikaz mikroplastike pod lupom .....	25
Slika 3.14. Laka frakcija 3, prikaz ljušturica i organske tvari .....	26
Slika 3.15. Laka frakcija 3 tijekom kapanja HCl-a kako bi se uklonile karbonatne ljušturice .....	26
Slika 3.16. Laka frakcija 4, prikaz komadića mikroplastike .....	27
Slika 3.17. Laka frakcija 5, prikaz ljušturica foraminifera .....	27
Slika 3.18. Laka frakcija 5, organska tvar .....	28
Slika 3.19. Laka frakcija 6, organska tvar .....	28
Slika 3.20. Laka frakcija 7, ljušturice foraminifera i organska tvar .....	29
Slika 3.21. Laka frakcija 8, ljušturice .....	29
Slika 3.22. Laka frakcija 8, organska tvar .....	30
Slika 3.23. Laka frakcija 8, ostatak nakon kapanja s HCl .....	30
Slika 4.1. Prikaz važnih vibracija molekula ATR FTIR spektroskopijom (preuzeto iz: Jung et al., 2017) .....	32
Slika 4.2. Napravljene KBr tablete .....	33
Slika 4.3. Folija od cigarete (PP) .....	34
Slika 4.4. Posuda za hranu (PS) .....	35
Slika 4.5. Čaša za kavu (PS) .....	35
Slika 4.6. Ambalaža kreme za sunčanje (HDPE) .....	36
Slika 4.7. Plastična vrećica (plavi dio) (LDPE) .....	36
Slika 4.8. Plastična vrećica (žuti dio) (LDPE) .....	37

Slika 4.9. Čep od boce (HDPE) .....	37
Slika 4.10. Plastična boca (PET) .....	38
Slika 4.11. Spektar plavog (plavi graf) i žutog (zeleni graf) dijela plastične vrećice.....	39
Slika 4.12. Usporedba grafova poznate plastike (crveni graf) sa internom bazom podataka (narančasti graf) i našom bazom podataka (ljubičasti graf) .....	40

## 10. POPIS TABLICA

Tablica 1. Prikaz sadržaja u kivetama .....	22
---	----

## 10. TABLA 1

Slika 10.1. ATR-FTIR spektar folije od cigareta

Slika 10.2. TR-FTIR spektar posude za hranu

Slika 10.3. ATR-FTIR spektar čaše za kavu

Slika 10.4. ATR-FTIR spektar ambalaže kreme za sunčanje

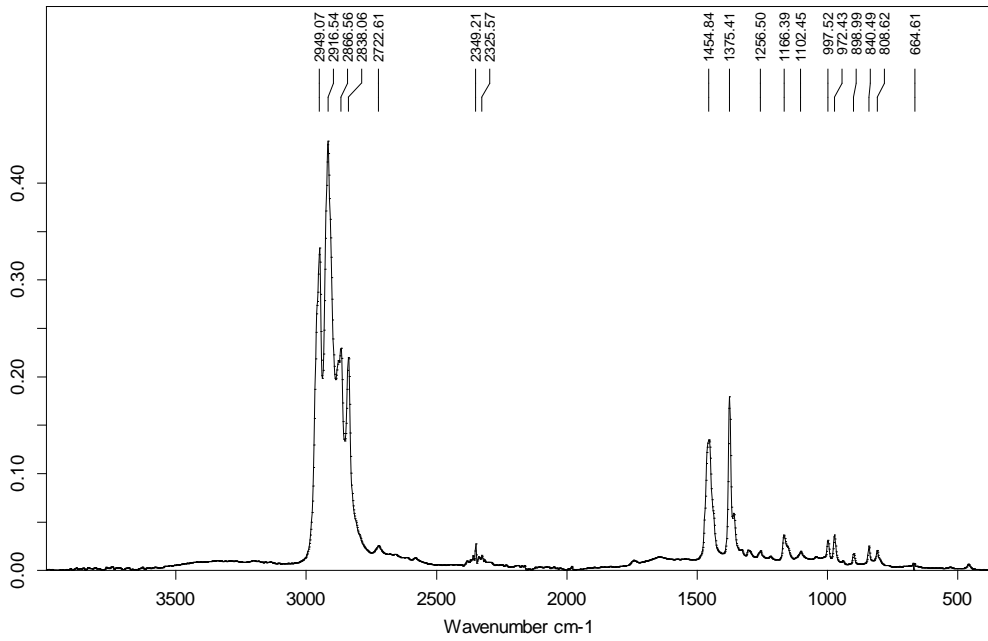
Slika 10.5. ATR-FTIR spektar plastične vrećice (plavi dio)

Slika 10.6. TR-FTIR spektar plastične vrećice (žuti dio)

Slika 10.7. ATR-FTIR spektar čepa od boce

Slika 10.8. ATR-FTIR spektar plastične boce

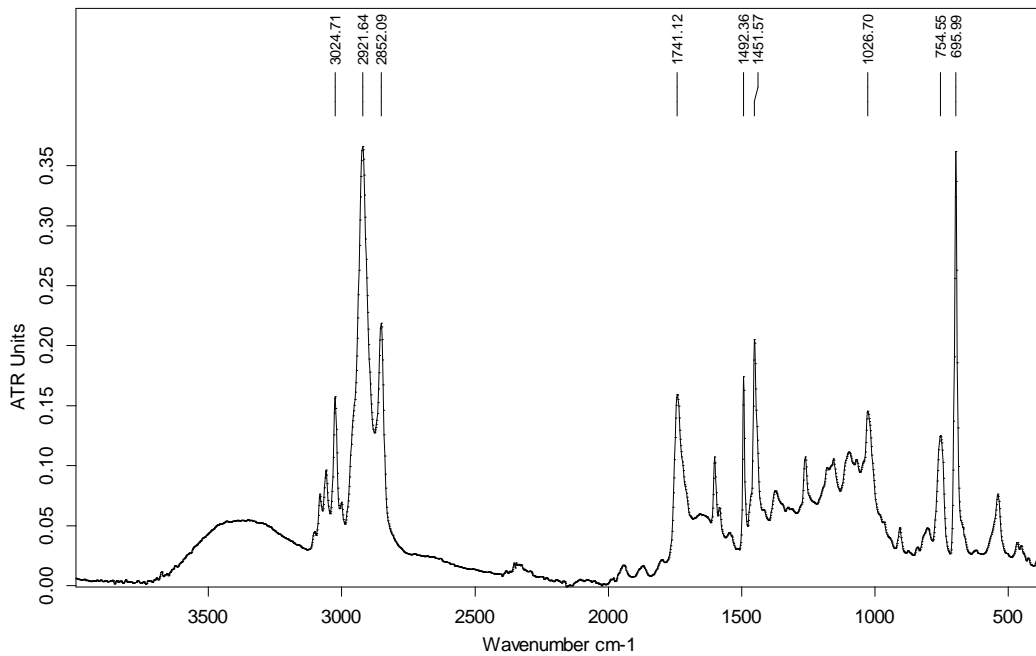
**TABLE 1**



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.1	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
---	----------	------------------------------------	------------

Page 1/1

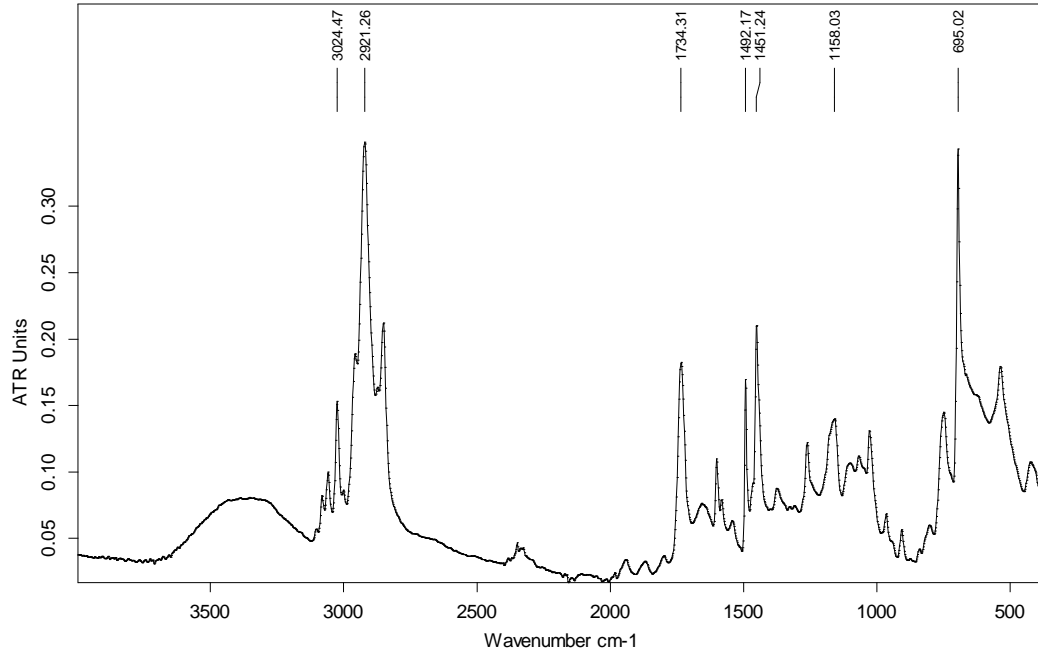
*Slika 10.1.*



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.2	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
---	----------	------------------------------------	------------

Page 1/1

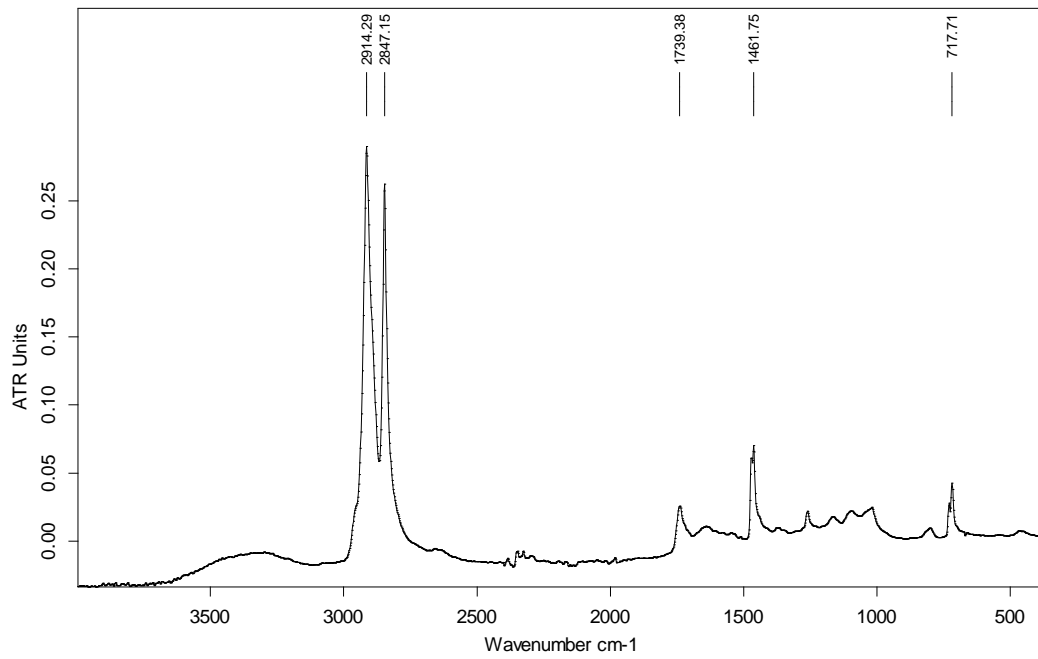
*Slika 10.2.*



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.3	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
---	----------	------------------------------------	------------

Page 1/1

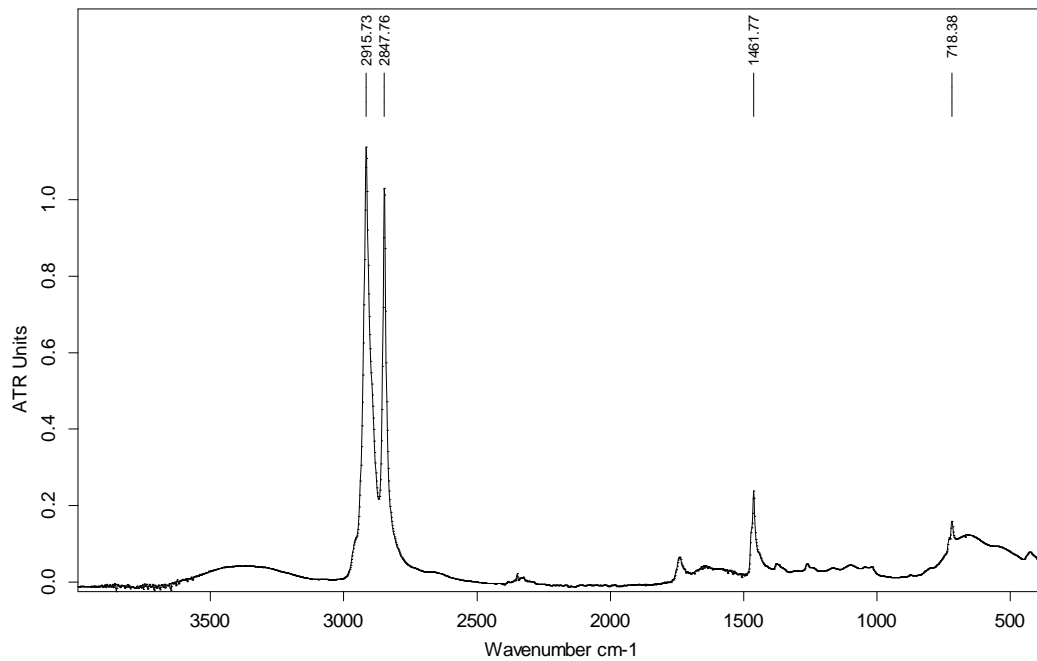
Slika 10.3.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.4	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
---	----------	------------------------------------	------------

Page 1/1

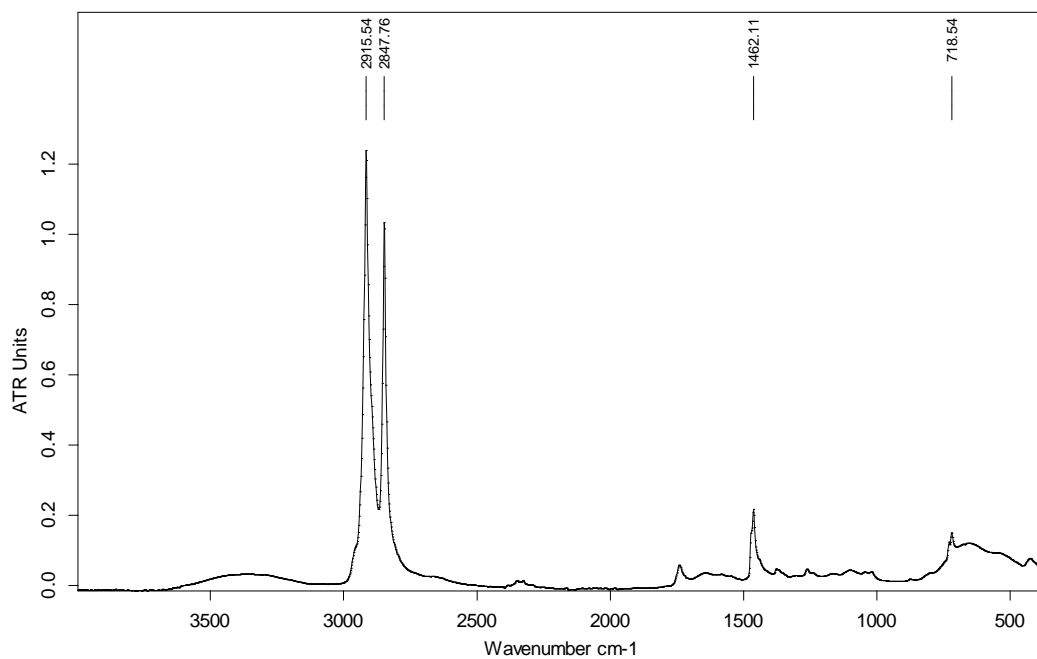
Slika 10.4.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.5	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
---	----------	------------------------------------	------------

Page 1/1

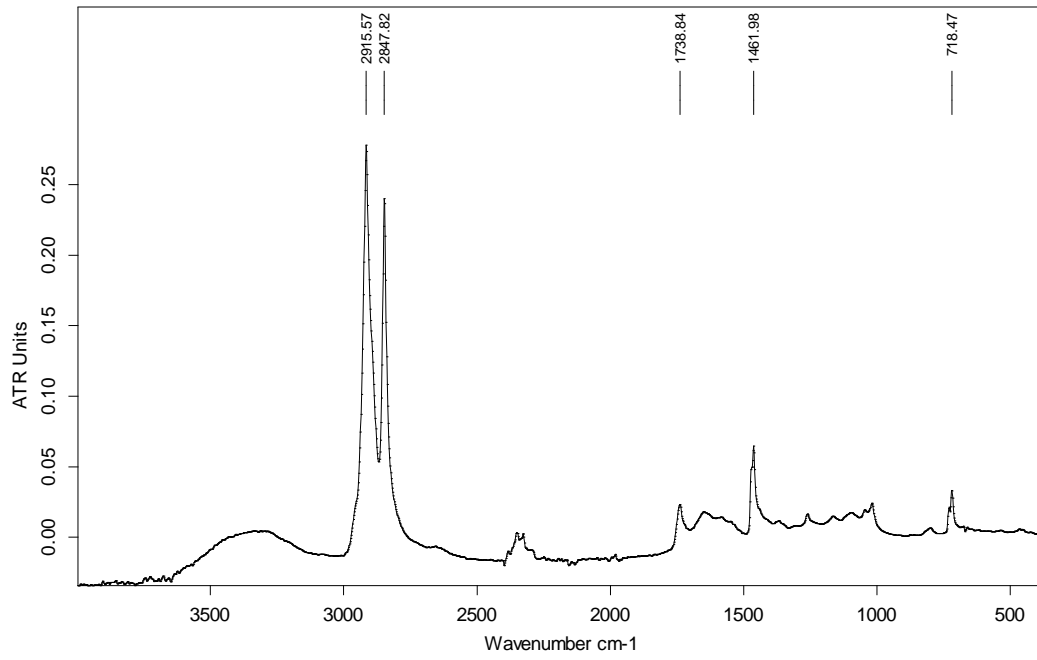
Slika 10.5.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.6	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
---	----------	------------------------------------	------------

Page 1/1

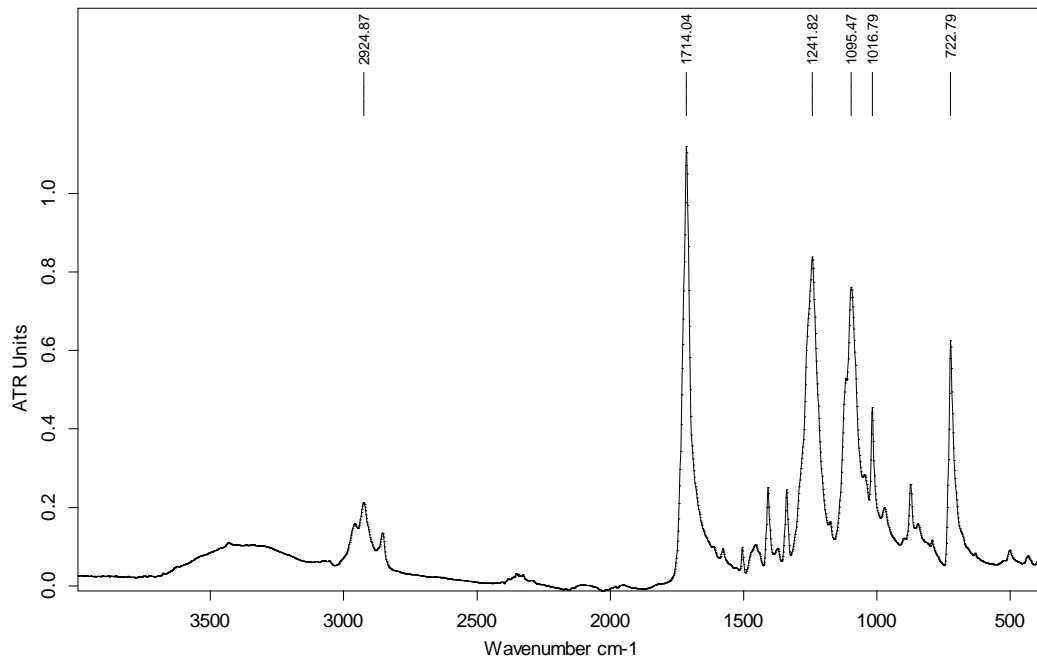
Slika 10.6.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.7	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
---	----------	------------------------------------	------------

Page 1/1

Slika 10.7.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\ATR Anja.8	ATR Anja	Instrument type and / or accessory	06/07/2018
---	----------	------------------------------------	------------

Page 1/1

Slika 10.8.



## 11. TABLA 2

Slika 11.1. FTIR spektar folije od cigarete snimljen u KBr-u

Slika 11.2. FTIR spektar posude za hranu snimljen u KBr-u

Slika 11.3. FTIR spektar čaše za kavu snimljen u KBr-u

Slika 11.4. FTIR spektar ambalaže kreme za sunčanje snimljen u KBr-u

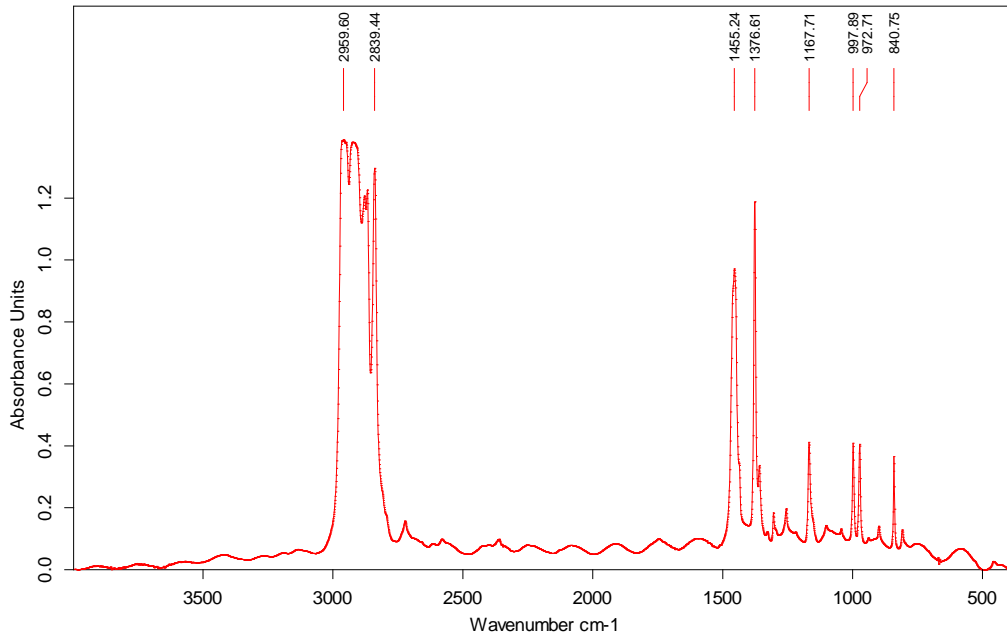
Slika 11.5. FTIR spektar plastične vrećice (plavi dio) snimljen u KBr-u

Slika 11.6. FTIR spektar plastične vrećice (žuti dio) snimljen u KBr-u

Slika 11.7. FTIR spektar čepa od boce snimljen u KBr-u

Slika 11.8. FTIR spektar plastične boce snimljen u KBr-u

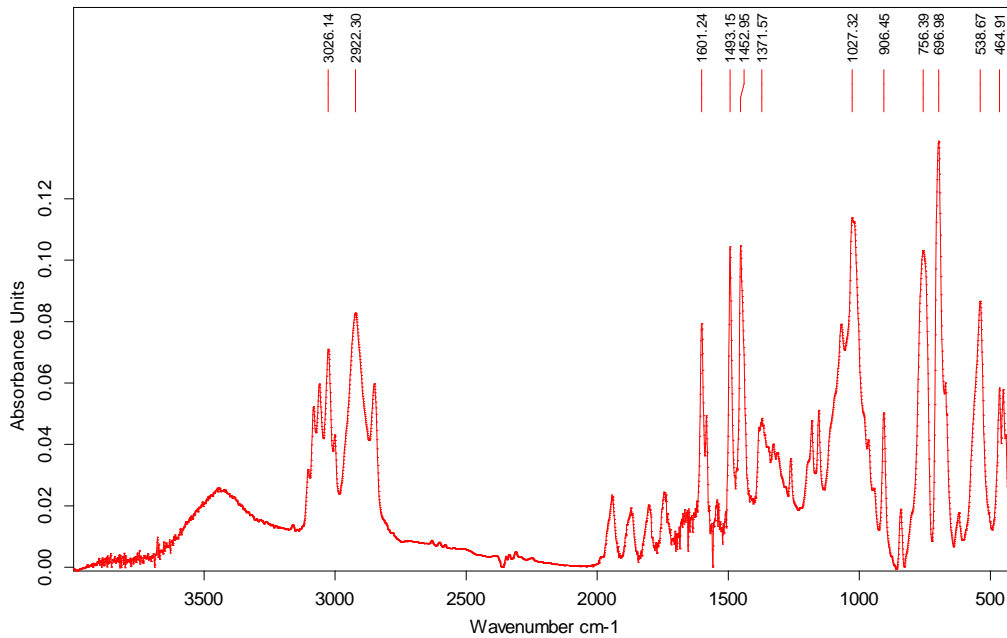
**TABLA 2**



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.0	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	21/05/2018
--	---------------	------------------------------------	------------

Page 1/1

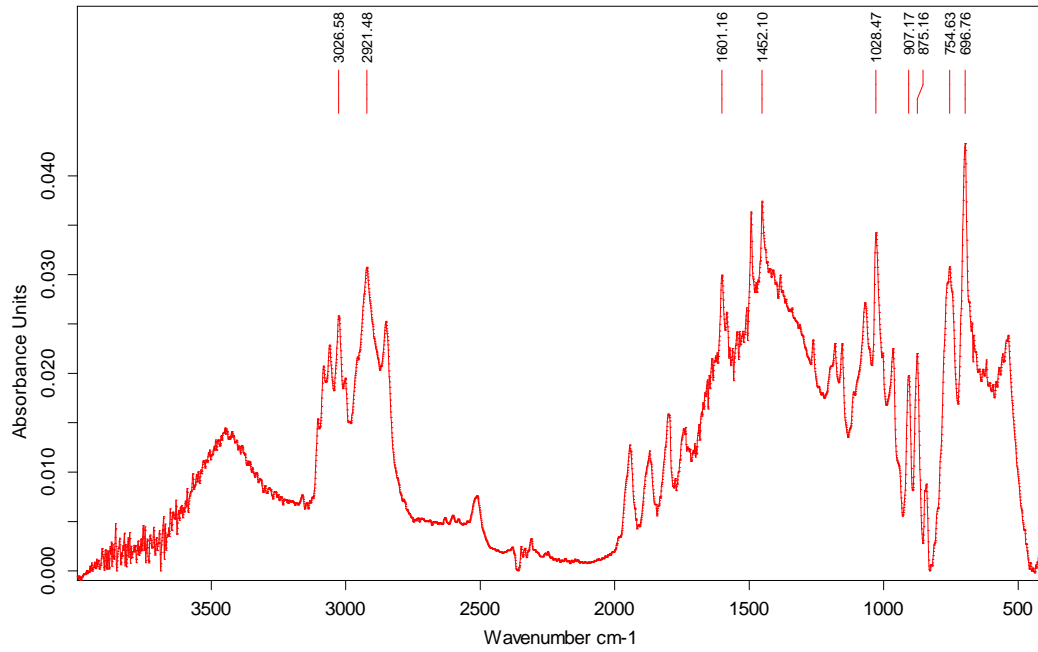
*Slika 11.1.*



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.1	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	21/05/2018
--	---------------	------------------------------------	------------

Page 1/1

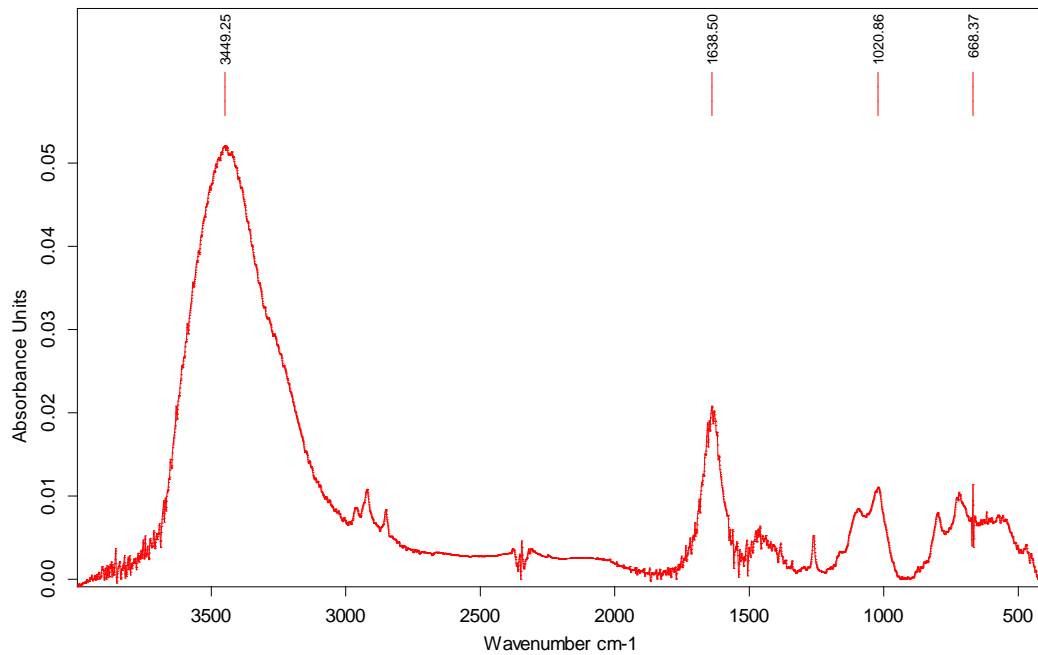
*Slika 11.2.*



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.2	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	21/05/2018
--	---------------	------------------------------------	------------

Page 1/1

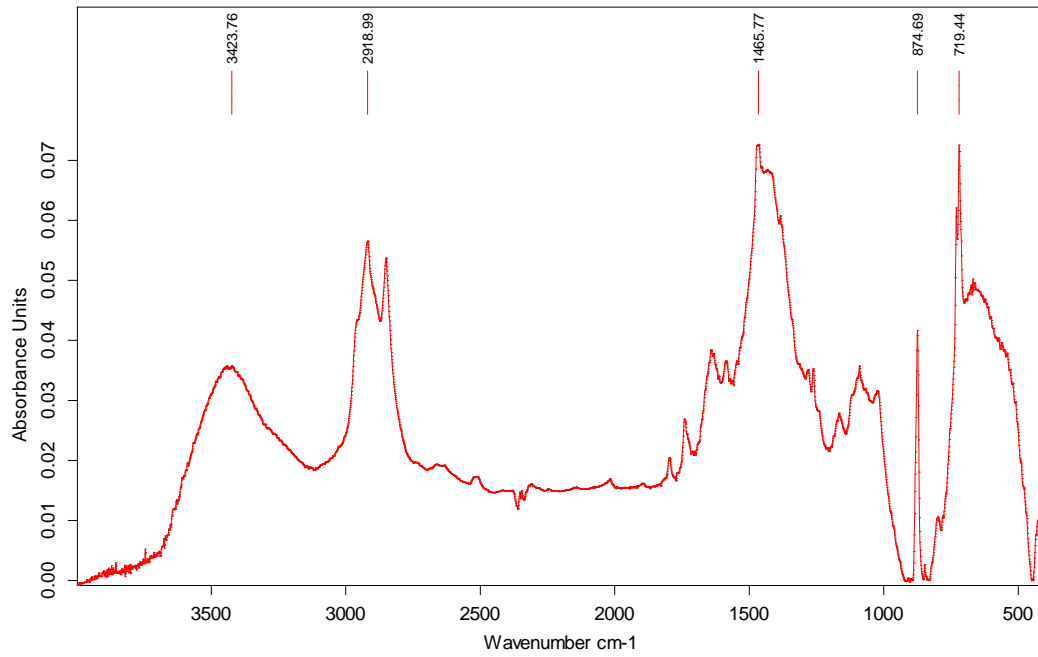
Slika 11.3.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.3	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	21/05/2018
--	---------------	------------------------------------	------------

Page 1/1

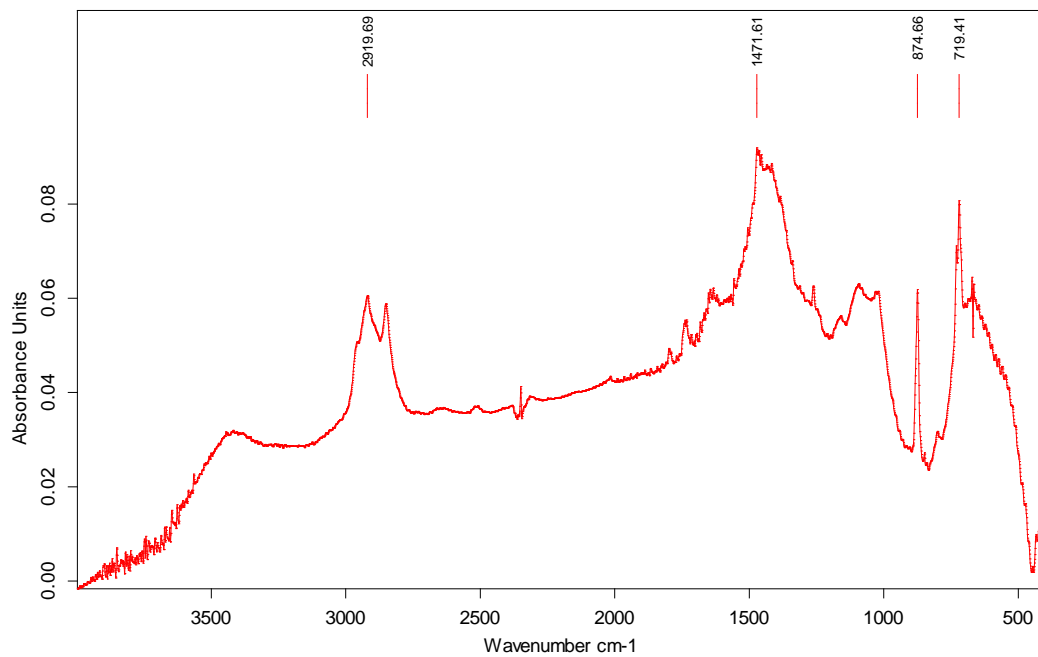
Slika 11.4.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.4	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	21/05/2018
--	---------------	------------------------------------	------------

Page 1/1

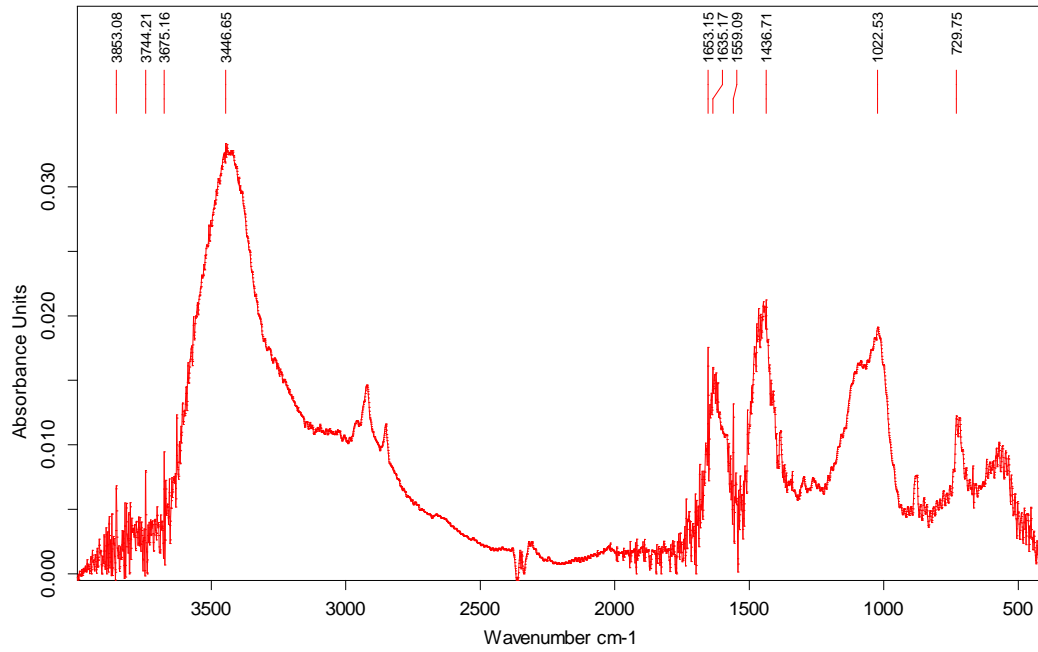
Slika 11.5.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.5	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	21/05/2018
--	---------------	------------------------------------	------------

Page 1/1

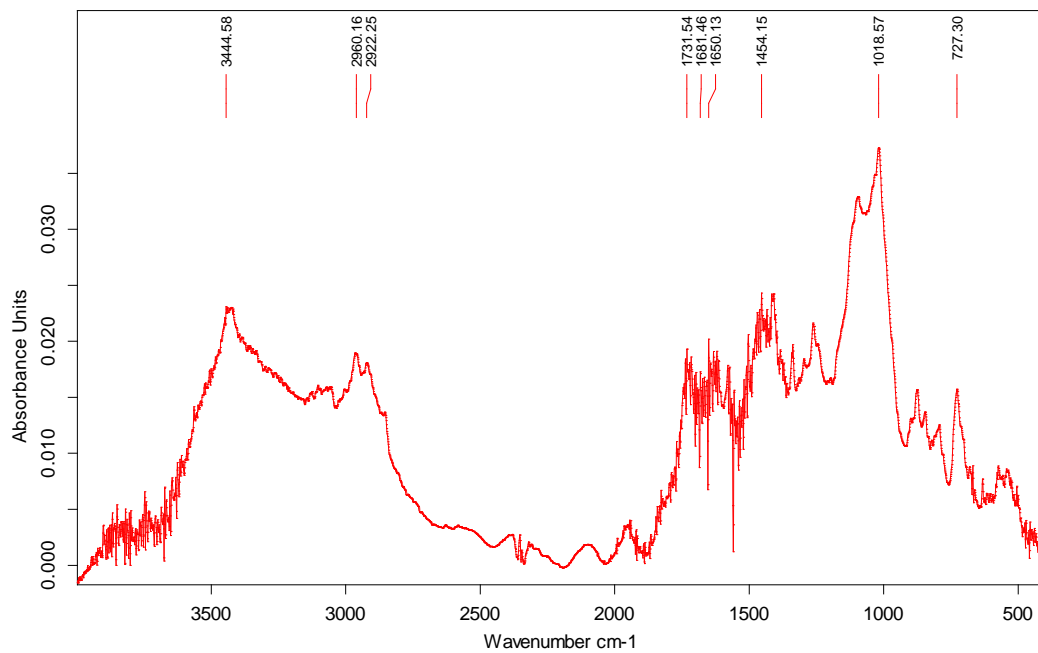
Slika 11.6.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.6	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	21/05/2018
--	---------------	------------------------------------	------------

Page 1/1

Slika 11.7.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\Mikroplastika.7	Mikroplastika	Instrument type and / or accessory	21/05/2018
--	---------------	------------------------------------	------------

Page 1/1

Slika 11.8.

## 12. TABLA 3

Slika 12.1. Plastična boca

Slika 12.2. Čep od boce

Slika 12.3. Plastična vrećica (žuti dio)

Slika 12.4. Plastična vrećica (žuti dio)

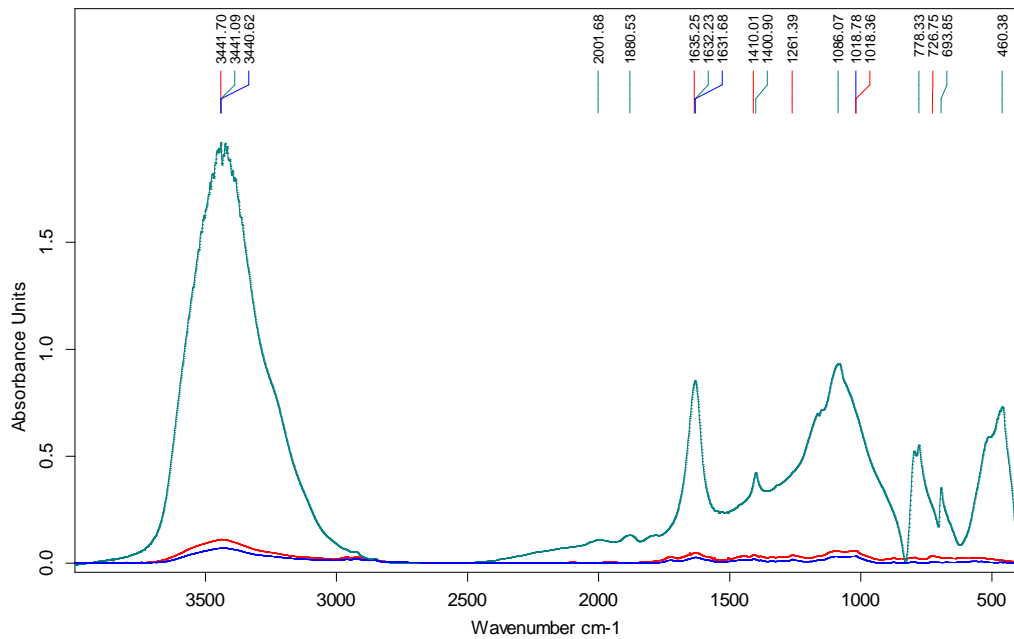
Slika 12.5. Ambalaža kreme za sunčanje

Slika 12.6. Plastična čaša za kavu

Slika 12.7. Posuda za hranu

Slika 12.8. Folija od cigareta

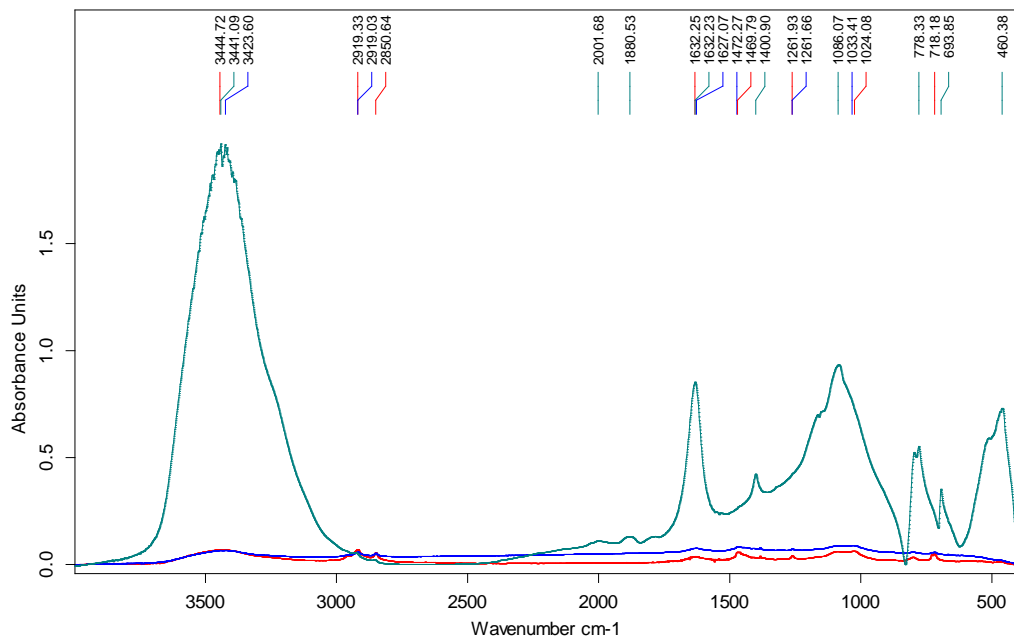
**TABLA 3**



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.0	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.29	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.1	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018

Page 1/1

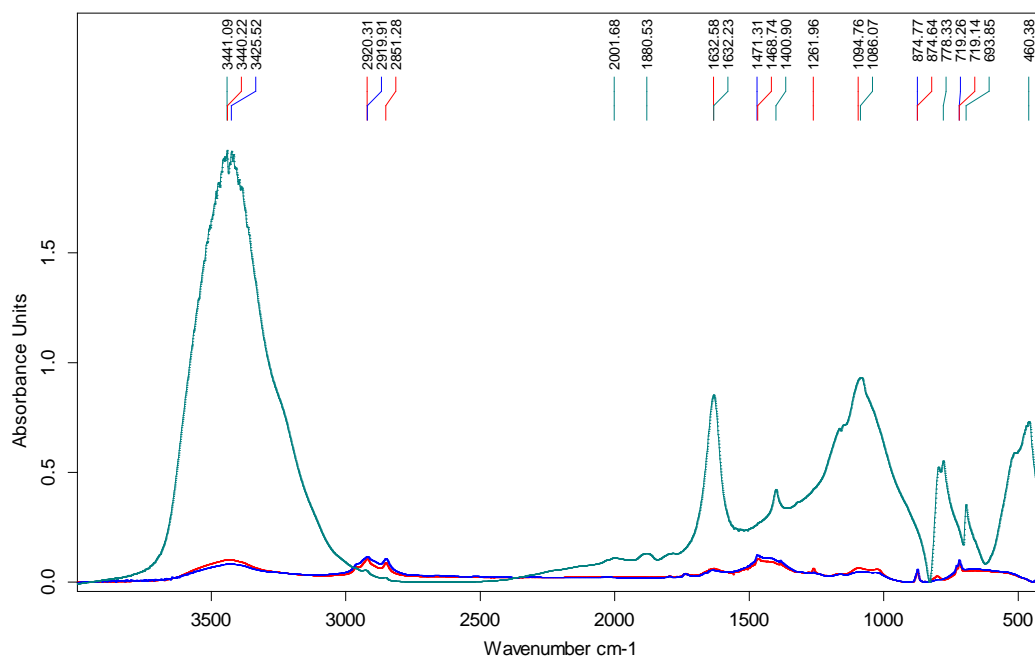
*Slika 12.1. Plastična boca*



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.29	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.2	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.3	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018

Page 1/1

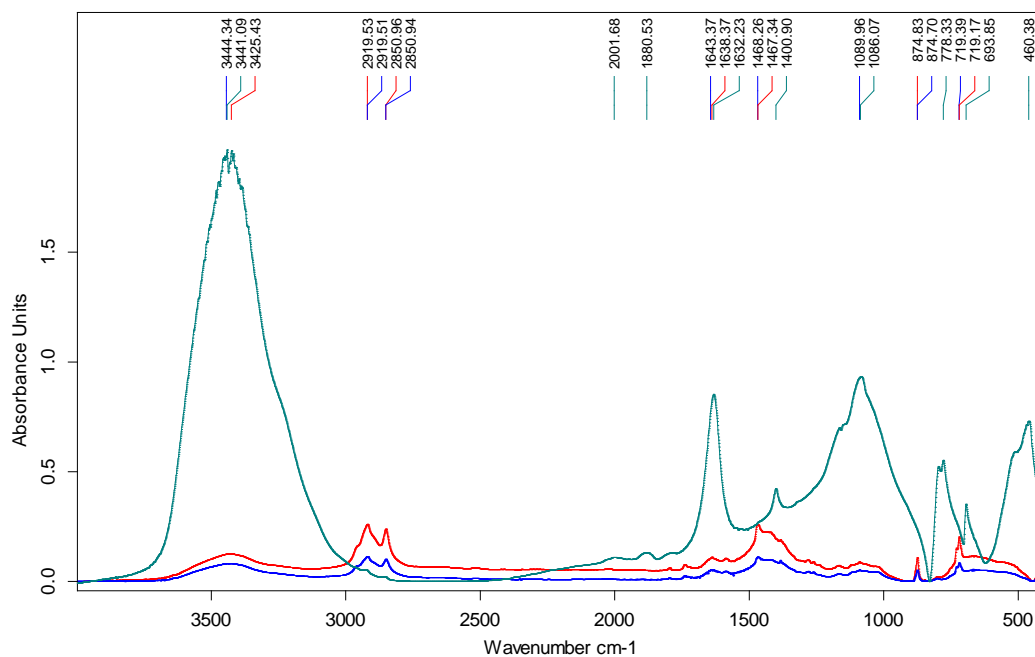
*Slika 12.2. Čep od boce*



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.29	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.4	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.5	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018

Page 1/1

Slika 12.3. Plastična vrećica (žuti dio)

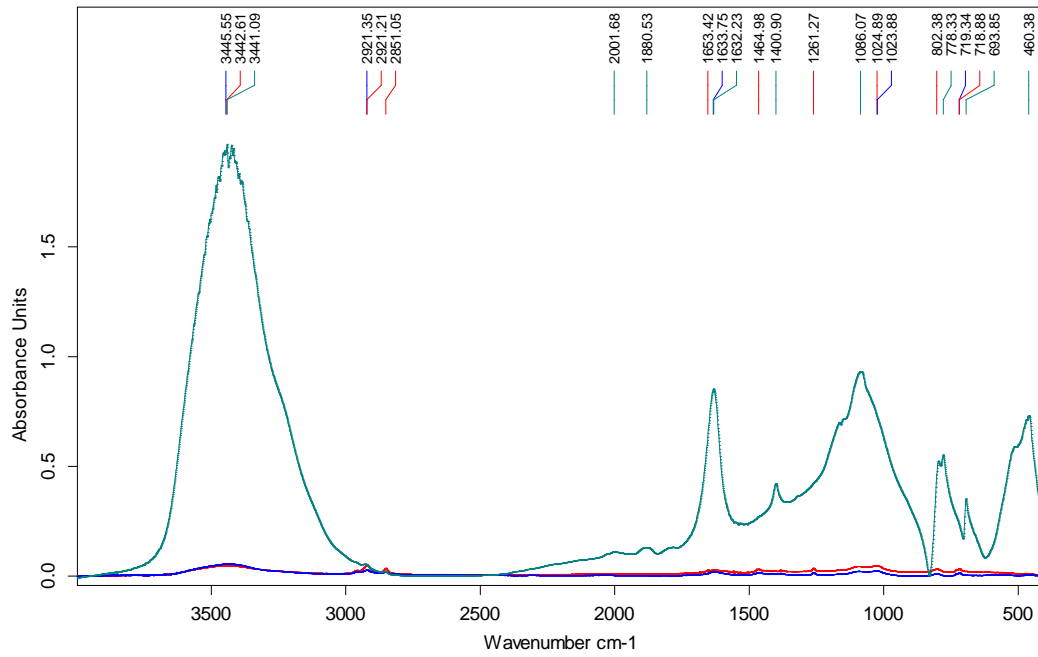


E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.29	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.6	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.7	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018

Page 1/1

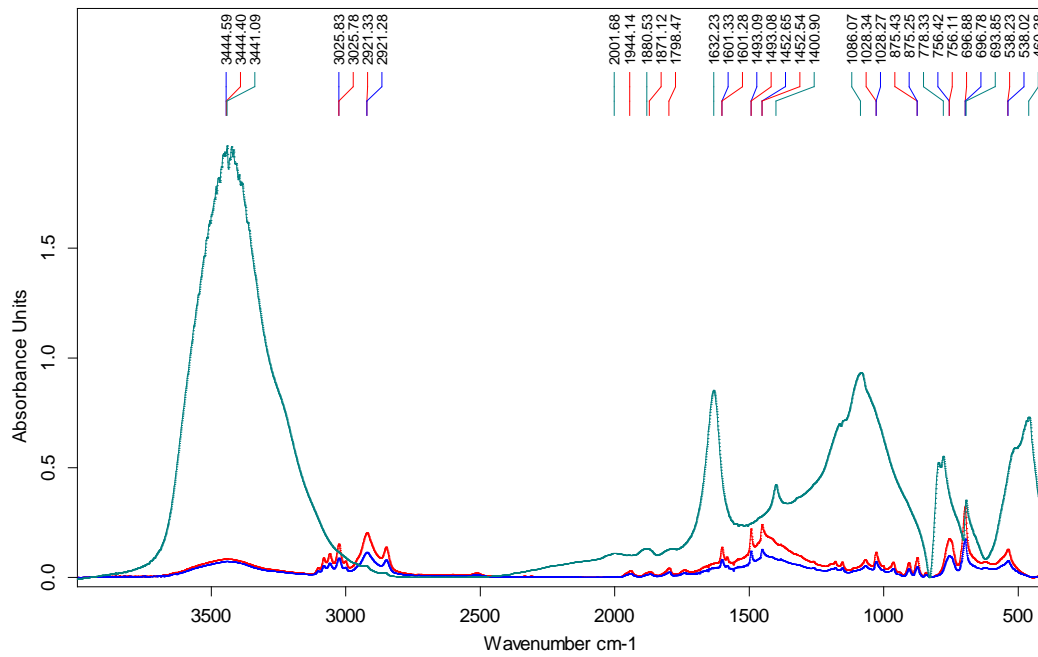
Slika 12.4. Plastična vrećica (žuti dio)





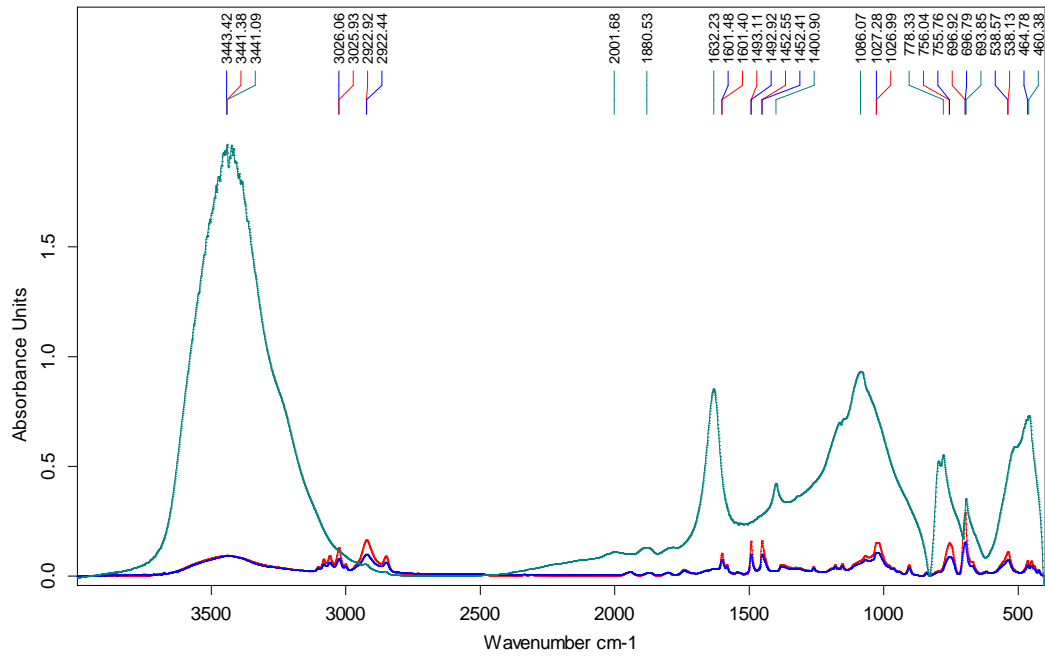
Page 1/1

Slika 12.5. Ambalaža kreme za sunčanje



Page 1/1

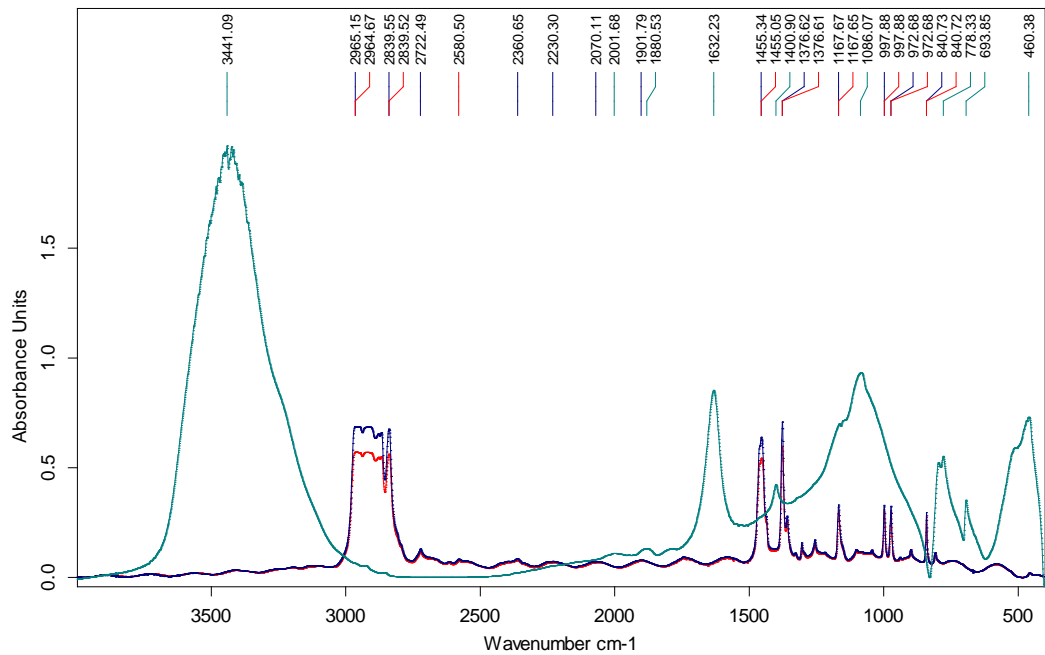
Slika 12.6. Plastična čaša za kavu



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.29	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.12	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.13	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018

Page 1/1

Slika 12.7. Posuda za hranu



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.29	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.14	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Anja mikroplastike\KBr 30 10 18.15	KBr 30 10 18	Instrument type and / or accessory	30/10/2018

Page 1/1

Slika 12.8. Folija od cigareta