

Procjena zagađenja mikroplastikom u sedimentu šelfa Sicilije i Toskanskog otočja

Dominis, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:345413>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Marija Dominis

**ZAGAĐENJE MIKROPLASTIKOM U
SEDIMENTU ŠELFA SICILIJE I
TOSKANSKOG OTOČJA**

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Marija Dominis

**ZAGAĐENJE MIKROPLASTIKOM U
SEDIMENTU ŠELFA SICILIJE I
TOSKANSKOG OTOČJA**

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

Mentori:

doc.dr.sc. Hana Fajković
&
dr.sc. Igor Felja

Zagreb, 2021.

Zahvale

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc.dr.sc. Hani Fajković na mentorstvu, prenesenom znanju i pomoći, utrošenom vremenu, korisnim savjetima, te razumijevanju, strpljenju i ljubaznosti prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se svom mentoru dr.sc. Igoru Felji na neizmjernej pomoći i povjerenju, ljubaznosti i srdačnosti, usmjeravanju, brojnim savjetima i pruženim prilikama, na ideji za temu diplomskog rada, te na mentorstvu, prijateljstvu i velikoj podršci tijekom mog akademskog puta od preddiplomskog studija do danas.

Zahvaljujem se doc.dr.sc. Kristini Pikelj na korisnim savjetima i pomoći pri izradi ovog rada, te na susretljivosti i ljubaznosti.

Zahvaljujem se od srca cijeloj mojoj obitelji, mojim bakama i djedu, teti i tetku te mom uji jer su cijelim putem mog studija stajali iza mene kao potpora, a posebno veliko hvala upućujem mojim roditeljima koji su uvijek vjerovali u mene i bez kojih ovaj moj uspjeh ne bi bio moguć, kao i na ljubavi, strpljenju i podršci kroz sve ove godine.

Zahvaljujem se svom dragom bratu Roku koji me uveseljavao i nasmijavao u izazovnim trenucima, te na tehničkoj pomoći pri pisanju ovog rada.

Zahvaljujem se Danku na ljubavi, strpljenju i velikoj pomoći, te za svaki trenutak podrške i snage koju mi je pružio prilikom pisanja ovog rada.

Zahvaljujem se svom dragom profesoru Marinu Prtenjači za svaki sat geografije, za svaki terenski izlet na Paklenicu, za puno smijeha i veselih trenutaka, te za usađenu ljubav prema geografiji i geologiji koja me potakla da upišem ovaj studij i odaberem svoj životni poziv.

Zahvaljujem se svojoj dragoj doktorici, dr. med. Marici Polegubić koja je pratila moje zdravstveno stanje prilikom mog studiranja i koja mi je uvijek bila na raspolaganju i spremna pomoći u svim izazovnim razdobljima. Hvala na srdačnosti i susretljivosti.

Posebnu zahvalu upućujem svojim kolegama s fakulteta, te svom malom krugu velikih ljudi, Roku, Kristini, Andreju, Ani i Dinu koji su uvijek bili uz mene kao potpora, pomoć i izvor veselja, te koji su mi godine studiranja učinili lakšim, zabavnijim, nezaboravnim i neprocjenjivo vrijednim.

Marija Dominis

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

ZAGAĐENJE MIKROPLASTIKOM U SEDIMENTU ŠELFA SICILIJE I TOSKANSKOG OTOČJA

Marija Dominis

Rad je izrađen: Mineraloško-petrografski zavod, PMF, Zagreb, Horvatovac 95
Geološko-paleontološki zavod, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a
Hrvatski geološki institut, Zagreb, Milana Sachsa 2

Sažetak: Mikroplastični materijal obuhvaća čestice plastike manje od 5 mm koje su prepoznate kao jedan od glavnih zagađivača, posebice u morskom okolišu. Ovaj rad pruža podatke o prisutnosti mikroplastike u sedimentima talijanskog šelfa. Analizirane su ukupno četiri jezgre sedimenta, dvije uzorkovane na području šelfa južne obale Sicilije, a dvije na području šelfa Toskanskog otočja. Sedimenti su izvagani i prosijani, te je mikroplastika uspješno odvojena od sedimenta metodom separacije na temelju gustoće za što je korištena otopina natrijevog polivolframata (SPT; *Sodium polytungstat*). Fizikalna i kemijska karakterizacija čestica plastike provedena je s obzirom na oblik, boju i vrstu polimera. Fragmenti su najčešća kategorija oblika mikroplastike na svim analiziranim lokacijama, dok vlakna obuhvaćaju ostatak pronađenih oblika. Dominantna boja fragmenata je siva, dok su vlakna većinom svijetlo obojena. Vrsta polimera analizirana je pomoću metode ATR (*Attenuated total reflection*) na FTIR-u (*Fourier-transform infrared spectroscopy*) čime je utvrđeno kako najveći broj čestica pripada polivinil kloridu (PVC), a na drugom mjestu po zastupljenosti je etilen-vinil acetat (EVA). Čestice mikroplastike kojima nije bilo moguće odrediti vrstu polimera uglavnom su bile snimane metodom KBr tableta koja se bez dodatnih modifikacija može isključiti kao metoda za analizu mikroplastike.

Ključne riječi: mikroplastika, zagađenje, šelf, sediment, SPT, FTIR, KBr

Rad sadrži: 78+XLI stranica, 32 slike, 13 tablica, 79 literaturnih navoda, 5 tabli

Jezik izvornika: Hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

Mentori: doc.dr.sc. Hana Fajković & dr.sc. Igor Felja

Ocjenjivači: doc.dr.sc. Hana Fajković & dr.sc. Igor Felja & doc.dr.sc. Kristina Pikelj

Datum završnog ispita: 09.02.2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

MICROPLASTIC POLLUTION IN THE SEDIMENT OF THE SHELF OF SICILY AND THE TUSCAN ISLANDS

Marija Dominis

Thesis completed in: Division of mineralogy and petrology, PMF, Zagreb, Horvatovac 95
Division of geology and paleontology, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a
Croatian Geological Survey, Zagreb, Milana Sachsa 2

Abstract: Microplastic materials include plastic particles smaller than 5 mm that have been identified as one of the main pollutants, especially in the marine environment. This thesis provides data of the presence of microplastics in the sediments of the Italian shelf. A total of four sediment cores were analysed, two sampled in the area of the shelf of the southern coast of Sicily, and two in the area of the shelf of the Tuscan Islands. The sediments were weighed and sieved, and the microplastic was successfully separated from the sediment by density separation method using sodium polytungstat (SPT) solution. Physical and chemical characterization of plastic particles was performed with regard to shape, color, and type of polymer. Fragments are the most common shape category of microplastics in all analyzed locations, while fibers represent the rest of the shapes found. The main color of fragments was grey, while the fibers were mostly light colored. The type of polymer was analyzed using the ATR (Attenuated total reflection) method on FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) which shows that the largest number of particles belongs to polyvinyl chloride (PVC), followed by ethylene-vinyl acetate (EVA). Microplastic particles for which the type of polymer could not be determined were mainly recorded using the KBr tablet method, which can be ruled out as a method for microplastic analysis without additional modifications.

Keywords: microplastic, pollution, shelf, sediment, SPT, FTIR, KBr

Thesis contains: 78+XLI pages, 32 figures, 13 table, 79 references, 5 tabs

Original in: Croatian

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

Supervisors: Ph.D, Hana Fajković, Assistant Professor & Ph.D Igor Felja

Reviewers: Ph.D, Hana Fajković, Assistant Professor & Ph.D Igor Felja & Ph.D, Kristina Pikelj, Assistant Professor

Date of the final exam: February 9th, 2021

Sadržaj

1. Uvod	7
1.1. Cilj istraživanja.....	8
2. Teorijska osnova	9
2.1. Plastika	9
2.2. Mikroplastika.....	11
2.2.1. Primarna mikroplastika.....	11
2.2.2. Sekundarna mikroplastika.....	12
2.2.3. Mikroplastika i organske onečišćujuće tvari	12
2.2.4. Mikroplastika u vodenom stupcu i morskim sedimentnim okolišima.....	13
2.3. Degradacija plastičnog materijala	14
2.4. Izvori mikroplastike u morima i oceanima.....	15
2.4.1. Mikroplastika u cirkulacijskim petljama	17
2.5. Plastični otpad	18
2.5.1. Gospodarenje plastičnim otpadom.....	20
2.6. Utjecaj plastike i mikroplastike na živi svijet.....	22
2.7. Dosadašnja istraživanja	24
2.7.1. Istraživanja na području Sicilije	24
2.7.2. Istraživanja na području Toskane	25
3. Materijali i metode istraživanja	27
3.1. Područje istraživanja i uzorkovanja.....	27
3.2. Uzorkovanje jezgri	28
3.3. Priprema uzoraka	30
3.4. Separacija mikroplastike na temelju gustoće.....	31
3.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	37
3.4.2. Usporedba snimljenih spektara s literaturom.....	42

4.	Rezultati	44
4.1.	Morfologija i fizikalne karakteristike mikroplastike	44
4.2.	Identifikacija vrste polimera	53
5.	Rasprava	59
6.	Zaključak	67
7.	Literatura	68
7.1.	Internetski izvori:	75
8.	Popis slika u tekstu	76
9.	Popis tablica u tekstu	78
10.	Tabla 1	VI
11.	Tabla 2	XXIII
12.	Tabla 3	XXXIII
13.	Tabla 4	XXXVI
14.	Tabla 5	XXXIX

1. Uvod

Zaštita okoliša je stručna djelatnost temeljena na znanosti koja se u javnosti popularizirala tijekom posljednjih par desetljeća. Kako se povećava broj stanovnika na planeti, dolazi do veće potrošnje resursa, a proporcionalno s tim se stvara i sve veća količina otpada. Počinje se shvaćati kako su potrebne mjere i aktivnosti u okviru zaštite okoliša u svrhu očuvanja planeta, prirode i ljudskog zdravlja. U takvim mjerama važno je pravilno gospodarenje otpadom. Kao jedan od istaknutih problema navodi se plastični otpad koji nastaje od plastičnih materijala, a koji zasigurno zauzimaju visoko mjesto u današnjoj industrijskoj proizvodnji. Ukoliko se okrenemo oko sebe gotovo da nije moguće ne vidjeti barem jednu plastičnu stvar, a u modernom dobu u kakvom živimo uistinu je teško zamisliti život bez plastike. Od početka proizvodnje plastike sredinom 20. stoljeća, ljudi su prepoznali povoljne kvalitete plastike, a proizvodnja plastike nastavlja se povećavati svake godine. Tako je 2018. godine globalna proizvodnja plastike dosegla gotovo 360 milijuna tona, a u Europi proizvodnja plastike dosegla je gotovo 62 milijuna tona (PlasticsEurope, 2019). Tijekom posljednjeg desetljeća, dokazano je kako se u morskim okolišima takvi veliki plastični komadi postepeno usitnjavaju na manje fragmente (Andrady, 2011) do milimetarskih dimenzija pa čak i do dimenzija od nekoliko mikrometara, odnosno do takozvane mikroplastike. Ovisno o vrsti plastike i njezinim svojstvima, plastika može plivati ili tonuti i zato se mikroplastika može naći u cijelom vodenom stupcu i u sedimentu (Cole et al., 2011). Mehanizmi pomoću kojih mikroplastika dolazi do sedimenta na morskom dnu još uvijek su pitanja znanstvene rasprave, ali neki od mogućih mehanizama su obrastanje plastike ili uklapanjem u morski snijeg (Van Cauwenberghe et al., 2013). Morsko dno se smatra konačnim odredištem za većinu materijala koji ulazi u ocean, a time i plastičnih masa u morima, što negativno utječe na sve žive sustave povezane s morskim okolišem. Zbog toga su potrebne studije o mikroplastici u sedimentu. U ovom radu opisuje se mikroplastični materijal u morskom okruženju, točnije u sedimentu šelfa, njegova količina, karakteristike i vrste, te mehanizmi putem kojih mikroplastika nastaje od otpada kao i potencijalni ekološki učinak mikroplastike na okoliš i organizme. Također, u radu je opisana metoda za odvajanje mikroplastike od sedimenta te metoda za detekciju vrste plastike pomoću kojih je dokazano kako je mikroplastika dosegla i vršni sediment šelfa.

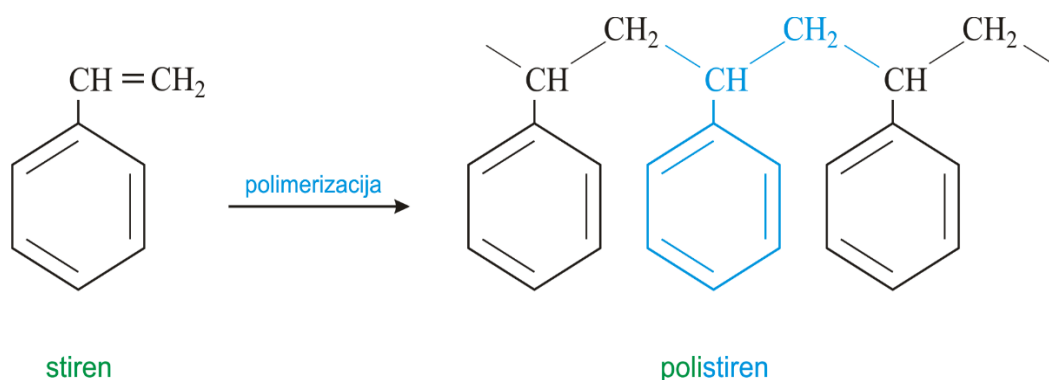
1.1. Cilj istraživanja

Cilj ovog diplomskog rada je utvrditi prisutnost i količinu mikroplastike u vršnom sedimentu šelfa, procijeniti zagađenje na šelfu, te odrediti fizikalne karakteristike i vrstu mikroplastike, kao i predložiti mehanizme transporta mikroplastike do sedimenta na morskom dnu. Također, jedan od ciljeva je bio i ispitati i usavršiti metodu izdvajanja mikroplastike iz sedimenata. Analiziranje prisustva mikroplastike i izdvajanje iz sedimenta obavljeno je pomoću metode separacije na temelju gustoće koristeći se otopinom natrijevog polivolfamata (SPT). Za određivanje vrste plastike korištena je metoda infracrvene spektroskopije (FTIR).

2. Teorijska osnova

2.1. Plastika

Polimeri su sve prirodne i umjetne tvari i materijali koji sadrže sustav polimernih molekula. Naziv polimer dolazi od grčke riječi „*poli*“ (mnogo) i „*meros*“ (čestica). Polimerne molekule sastoje se od velikog broja ponavljajućih strukturnih jedinica (mera) koje su međusobno povezane kovalentnim kemijskim vezama u duge lance. Polimerne molekule se sintetiziraju iz odgovarajućih monomera, te se spajaju u procesu koji se naziva polimerizacija (Čatić et al., 2008).











Slika 1. Primjer reakcije polimerizacije (Preuzeto iz internetskog izvora 1)

Plastika je naziv za razne umjetne polimerske materijale. Plastika nastaje preradom prirodnih sirovina, kao što je celuloza ili se dobiva kemijskom sintezom iz pojedinih frakcija nafte. U 99% slučajeva plastika nastaje od fosilnih goriva. U Europi se plastika najčešće proizvodi od naftnih derivata, a u SAD-u od plinskih tekućina (dio prirodnog plina za dobivanje plastike).

Prema sastavu, plastični materijal dijeli se na poliester (PET), polietilen (PE), koji se opet dijeli na polietilen visoke gustoće (HDPE) i polietilen male gustoće (LDPE), polivinil klorid (PVC), polipropilen (PP), polistiren (PS), najlon (PA), celulozni acetat (CA) i ostalo (Ivar do Sul & Costa, 2014) što je vidljivo u Tablici 1.

Tablica 1. Vrste plastičnog materijala i njihova svojstva (Prilagodeno prema Eriksen et al., 2016)

Polimer	Kratice	Oznaka	Gustoća [g/cm ³]	Primjena
Polipropilen	PP		0,89 – 0,91	Užad, deterdženti, četkice za zube, češljevi, posude za hranu
Polietilen male gustoće	LDPE		0,89 – 0,94	Mreže, tanke vrećice za namirnice, slamke
Polietilen visoke gustoće	HDPE		0,94 – 0,96	Ambalaža za mlijeko i sokove, boce za sredstva za čišćenje
Celulozni acetat	CA		1,30	Filtri cigareta
Poliester	PET		1,29 – 1,40	Plastične boce
Polivinil klorid	PVC		1,30 – 1,58	Igračke, bočice za šampon, plastične boce i šalice
Polistiren	PS		1,04 – 1,08	Čašice jogurta, ambalaža od mesa ili ribe, kartoni za jaja, plastični pribor za jelo, materijal za pakiranje
Polikarbonat	PC		1,20	CD i DVD, svjetla na automobilima, upaljači za cigarete

Kao što je vidljivo iz Tablice 1 plastika se razlikuje i po gustoći. Najgušća vrsta plastike je poliester (PET) s gustoćom od 1,29 do 1,40 g/cm³, nakon čega slijedi polivinil klorid (PVC) od 1,30 do 1,58 g/cm³, celulozni acetat (CA) od 1,30 g/cm³, polikarbonat (PC) od 1,20 g/cm³, polistiren (PS) od 1,04 do 1,08 g/cm³, polietilen (PE) u koji spadaju LDPE i HDPE s gustoćom od 0,89 do 0,96 g/cm³ i na kraju polipropilen (PP) od 0,89 do 0,91 g/cm³.

2.2. Mikroplastika

Mikroplastika obuhvaća malene plastične čestice koje su široko rašireni morski zagađivači koji se akumuliraju u sedimentu i bentičkom ekosustavu (Van Cauwenbergh et al., 2013). Različiti autori različito definiraju granicu mikroplastike. Neki mikroplastiku definiraju kao plastične čestice manje od 5 mm (Arthur et al., 2009), dok drugi kao čestice manje od 1 mm (Claessens et al., 2011). U ovom radu korištena je granica do 5 mm. Najčešća klasifikacija mikroplastike je na temelju podrijetla nastanka mikroplastičnih čestica. Temeljem toga, dijeli se na primarnu mikroplastiku koja je proizvedena u mikronskoj veličini i sekundarnu mikroplastiku nastalu fragmentacijom od markoplastike (Wright et al., 2013).

2.2.1. Primarna mikroplastika

Primarna mikroplastika zastupljena je u kozmetičkim proizvodima, proizvodima za osobnu njegu, u tekućinama za bušenje za vađenje nafte ili plina, bojama i sl. No, najčešće primarna mikroplastika dolazi u raznim *peeling* proizvodima, gelovima za tuširanje, pastama za zube, lakovima za nokte, kremama za sunčanje, itd. Obično se dodaje kao zamjena za neke prirodne sastojke, jer proizvodu daje vrlo poželjna svojstva kao što su odgovarajuća viskoznost, abrazivnu snagu, dodatni sjaj ili sposobnost stvaranja filma na koži. Iako je 93% tih mikročestica sastavljeno od polietilena (PE), u njima se također mogu naći i čestice polipropilena (PP) ili najlona (PA) (Godoy et al., 2019). Problem kod ovih čestica mikroplastike u raznim kozmetičkim proizvodima je da nakon korištenja kroz kanalizaciju i otpadne vode odlaze u rijeke i mora. Na isti način završavaju i plastične niti tj. vlakna koje se odvoje od odjeće u perilicama tijekom pranja.

2.2.2. Sekundarna mikroplastika

Sekundarna mikroplastika nastaje fragmentacijom makroplastike pod utjecajem UV zraka, valova, vjetra i organizama. Taj proces izlaganja atmosferskim čimbenicima najuočljiviji je kod plastičnog otpada na plažama kao i plastičnog otpada u površinskim i dubokim vodama (Andrady, 2011).

2.2.3. Mikroplastika i organske onečišćujuće tvari

Mikroplastika i organski onečišćivači su jako povezani, jer su u interakciji prije (aditivi u plastici), tijekom (gradske otpadne vode ili otpadne vode odlagališta otpada) i nakon ispuštanja u okoliš (Rodrigues et al., 2018). U proizvodnji plastike polimer je samo jedan od sastojaka, jer se dodaju aditivi koji su najčešće organski spojevi koji poboljšavaju svojstva samog plastičnog proizvoda. Među tim aditivima su plastifikatori, bojila, pojačivači i stabilizatori (Rodriguez, 2020). Plastifikatori su aditivi koji plastiku čine mekšom, fleksibilnijom i trajnijom. Oko 80% svih plastifikatora koristi se u proizvodnji PVC-a te je zbog toga PVC štetna vrsta plastike za okoliš (Hahladakis et al., 2018). Plastifikatori čine gustoću PVC još većom te zbog toga čestice PVC-a tonu i mogu se pronaći na plažama i u sedimentu. Postojane organske onečišćujuće tvari (eng. *persistent organic pollutants*, POPs) su skupina organskih kemijskih tvari koje su zbog svojih specifičnih fizikalnih i kemijskih svojstava sposobne dugotrajno postojati u okolišu. Jednom pušteni u okoliš imaju sposobnost bioakumuliranja u ekosustavima te imaju značajne negativne utjecaje na okoliš i ljudsko zdravlje. POPs su regulirani Stockholmskom konvencijom donesenom 2001. godine (stupila je na snagu 2004. godine). Stockholmska konvencija zahtijeva od svojih potpisnika da poduzmu mjere za uklanjanje ili smanjenje ispuštanja POPs-a u okoliš (Internetski izvor 2). Takva česta vrlo toksična organska zagađivala su PCB (poliklorirani bifenil) i DDT (dihlor-difenil-trihloretan) čije je korištenje zabranjeno 70-ih godina prošlog stoljeća. Komercijalna plastika je obično hidrofobna, kao i POPs. Čimbenici koji su odgovorni da mikroplastika akumulira POPs je njihova hidrofobnost i lipofilnost te velik volumen površine mikroplastike (Rodrigues et al., 2018). Hidrofobnost POPs tvari olakšava njihovu adsorpciju na mikroplastičnom otpadu, pri čemu se postiže stupanj koncentracije koji je za nekoliko redova veći nego kod okružujuće morske vode. Ovako kontaminirana plastika, jednom kada je progutana od strane morskih organizama predstavlja put kojim POPs mogu ući u morski hranidbeni lanac (Andrady, 2011). Prema istraživanju iz Japana

koncentracija nekih organskih zagađivala, kao što je već spomenuti PCB na česticama mikroplastike iz sedimenta je do 10^6 puta veća nego u okolnom moru (Teuten et al., 2007).

2.2.4. Mikroplastika u vodenom stupcu i morskim sedimentnim okolišima

Određivanjem količine plastike samo na principu plutajućeg plastičnog otpada (općenito se koriste mreže za prikupljanje plastične mase) se ozbiljno podcjenjuje količina plastičnog materijala u oceanima kao i količine plastike u sedimentu i vodenom stupcu. Plastično zagađenje u oceanima doseglo je razinu koja je privukla pažnju globalne zajednice. Plastika je pronađena u svim dijelovima morskog ekosustava, od morskih organizama pa sve do najudaljenijih mjesta na Zemlji, uključujući dno najdubljih oceanskih brazdi (Peng et al., 2018). Ocean prima plastični otpad od čega 80% ulazi s kopna uglavnom rijekama, a 20% s mora i sve to se na kraju taloži u morskim sedimentima. Plastične čestice su čvrsti, prenosivi oblici tvari i na taj način su uključene u fizičke sedimentološke procese prema definiciji koje je dao Allen (1985). Zbog toga što je plastika raspršena u morskom okolišu u značajnim količinama tijekom samo posljednjih 70 godina, to predstavlja trenutni događaj u geološkom vremenu i stoga pruža priliku za testiranje modela u sedimentologiji, pri čemu se plastični otpad može koristiti kao marker za transport sedimenta u morskom taložnom okruženju. Hidraulična ekvivalentnost znači da plastična čestica ima definiranu veličinu, oblik i gustoću te će se ponašati u okolišu na neki sebi svojstven način. To je usporedivo s prirodnom sedimentnom česticom poznate veličine, oblika i gustoće. Postalo je jasno da mikroplastične čestice dijele neke važna svojstva prirodnih sedimenata. Njihov fizički transport i širenje u obalna okruženja slijede slične puteve. Mikroplastika se ponaša kao i većina drugih sedimentnih čestica, jer se uglavnom taloži u blizini svog kopnenog izvora (Harris, 2020). U mnogim istraživanjima izvješteno je o prisutnosti mikroplastike u vodenom stupcu i u morskim sedimentima diljem svijeta (Claessens et al., 2011; Law et al., 2010; Thompson, et al., 2004), od niskih koncentracija od 3 čestice po m^3 vode (Doyle et al., 2011) i 8 čestica po kilogramu sedimenta (Thompson et al., 2004), do vrlo visokih vrijednosti tzv. „hot spot“ koncentracija od 102 000 čestica/ m^3 u vodi (Noren & Naustvoll, 2010) i 621 000 čestica po kilogramu u sedimentu (Liebezeit & Dubaish, 2012). U istraživanju 2013. godine po prvi puta je dokazano kako je mikroplastični materijal prisutan u vršnom sedimentu dubokog mora na dubinama od 1100 do 5000 metara (Van Cauwenberghe et al., 2013). Prema pregledu radova o mikroplastičnim česticama u morskim sedimentima za različita

sedimentna okruženja utvrđeno je da je srednja vrijednost mikroplastičnih čestica najviša u fjordovima pri 7000 čestica po kg suhog sedimenta, nakon čega slijedi 300 u estuarijskim sredinama, 200 na plažama, 200 u plitkom obalnom okolišu, 80 čestica po kg sedimenta za dubokomorska okruženja i 50 na kontinentalnim šelfovima. Maksimalni pronađeni broj čestica po kilogramu sedimenta za fjordove je 200 000, u estuariju 6000, na plažama 16 800, u plitkom obalnom okruženju 18 600, u dubokomorskom okruženju 13 331, a u šelfu 3146 (Harris, 2020). Vlakna su dominantni tip mikroplastike i čine 90% mikroplastike na plažama i 49% čestica u estuarijima. Na mjestima visoke energije okoliša poput obalnog okoliša i kontinentalnog šelfa makroplastični predmeti se brzo degradiraju na manje čestice mehaničkim lomljenjem tijekom transporta. Finije, manje guste čestice koje ostaju u suspenziji taložit će se na morskom dnu u nisko energetske okruženjima koja su učinkovita kao sedimentne zamke (fjordovi, lagune i estuariji). U energičnijim obalnim okruženjima, poput estuarija kojima dominiraju plima i oseka i obala kojima dominiraju valovi sitnozrnaste čestice mogu pobjeći iz obalnog područja i biti transportirane u priobalju. Plutajuće čestice prelaze kontinentalni šelf da bi ih raspršile oceanske struje (Harris, 2020). Čak i najmanje, plutajuće čestice mikroplastike na kraju potonu na morsko dno kao posljedica stvaranja biofilma (Lobelle & Cunliffe, 2011), uklapanjem u fekalne pelete (Cole et al., 2013) ili kroz stvaranje agregata (Michels et al., 2018). Na taj se način mikroplastične čestice široko raspršuju preko oceana, ali čini se da su prostorno koncentrirane u određenim dubokomorskim okolišima, posebno u kanjonima i duboko oceanskim brazdama. Ipak, obalna okruženja (fjordovi, estuariji, plaže i plitko obalna područja) pokazuju najveće koncentracije mikroplastike, dok okružja šelfa i dubokog mora pokazuju niže koncentracije (Harris, 2020).

2.3. Degradacija plastičnog materijala

Degradacija predstavlja kemijsku promjenu putem koje se znatno snižava molekularna masa polimerne tvari. S obzirom da mehanički integritet plastične mase nepromjenjivo ovisi o njihovoj visokoj prosječnoj molekularnoj masi, bilo kakvo značajno produženje degradacije slabi strukturu materijala. Degradirana plastična masa postaje krta do onog stupnja kada se raspada u manje segmente. Čak i ovi fragmenti koji nisu vidljivi golim okom mogu biti podvrgnuti daljnjoj degradaciji. Degradacija se obično klasificira u skladu sa agensom koju je uvjetuje pa tako postoji biodegradacija (djelovanje živih organizama, obično mikroba),

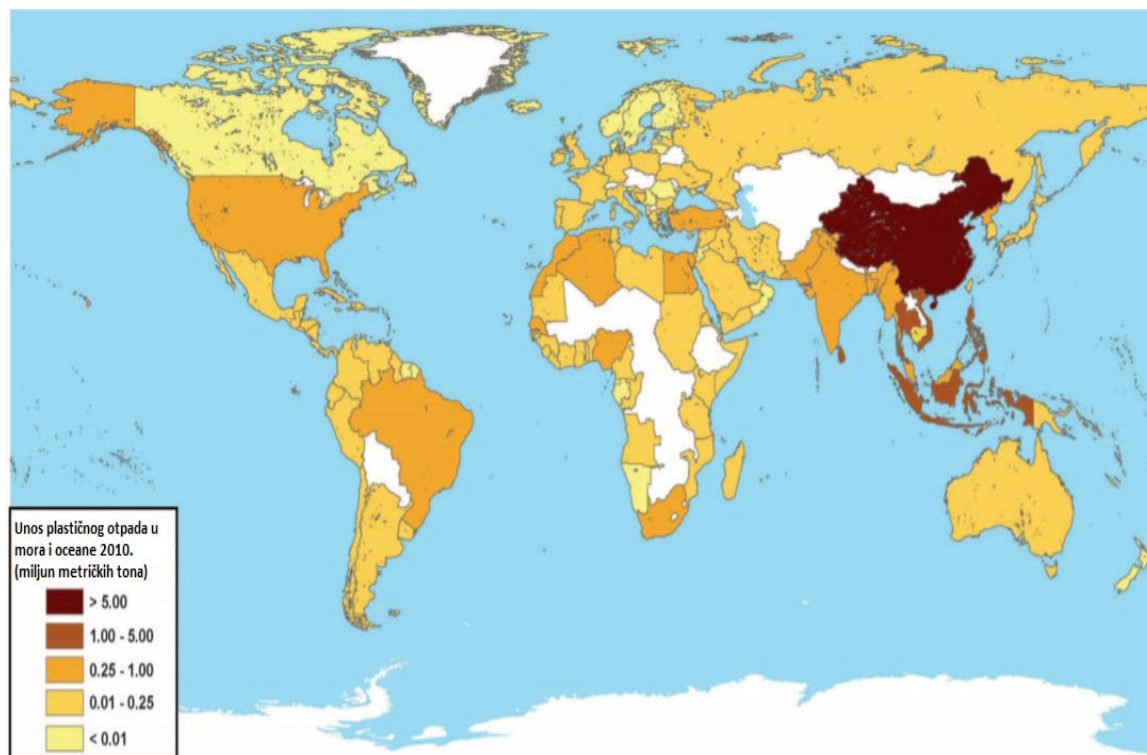
fotodegradacija (djelovanje svjetlosti, obično sunčevog zračenja prilikom vanjskog izlaganja), termooksidativna degradacija (polagana oksidativna degradacija pri umjerenim temperaturama), termalna degradacija (djelovanje visokih temperatura na polimernu masu) i hidroliza (reakcija s vodom) (Andrady, 2011). Degradacija plastike koja je inicirana sunčevom UV radijacijom je vrlo učinkoviti mehanizam degradacije plastike koja je izložena zraku dok je odložena na površini plaže. Dobar primjer su plastične boce na plaži na koje djeluje sunce. UV zrake oslabe plastični polimer i učine ga krhkim, a valovi i kamenje ga mehanički usitne. Ta mikroplastika nije se ni razgradila, ni kemijski promijenila, samo je u manjim komadićima. Smatra se da je takvo raspadanje plastike najveći izvor mikroplastike u moru. Međutim, kada je isti plastični materijal izložen sunčevom osvjetljenju na istoj lokaciji, dok pluta u morskoj vodi, degradacija plastike se ozbiljno usporava. Zaostajanje degradacije plastike koja je izložena elementima dok je plutala u morskoj vodi je primarno rezultat relativno nižih temperatura i niske koncentracije kisika u vodenom stupcu. Za razliku od uzoraka koji su bili izloženi zraku, temperature uzoraka su odražavale nižu temperaturu morske vode, uspoređujući proces degradacije (Andrady, 1994).

2.4. Izvori mikroplastike u morima i oceanima

Plastični otpad u morsko okruženje može doći iz dva izvora, kopnenog i morskog. Čak 80% plastičnog otpada dolazi s kopnenog područja od čega 75% pripada odbačenom tj. nesakupljenom otpadu najčešće odbačenog na plažama, a ostalih 25% dolazi iz loše upravljanih sustava gospodarenja otpadom. Izvori vezani uz kopno najčešće su odlagališta komunalnog otpada na obali ili kopnu, riječni transport otpada s odlagališta ili drugih izvora uz rijeke, ispuštanje neobrađenih otpadnih voda, industrijska postrojenja, te turizam (rekreativni posjetitelji na obali, posjetitelji plaža). Preostalih 20% plastičnog otpada dolazi iz morskih izvora. Izvori vezani uz more uključuju trgovačke brodove, trajekte i turističke brodove, ribarske brodove (odbačena ribarska oprema), vojne flote i istraživačke brodove, osobna plovila, naftne i plinske platforme te ribogojilišta (Rujnić-Sokele, 2015).

Sto devedeset dvije primorske zemlje imaju izlaz na mora i oceane i iz njih u ta ista mora i oceane dolazi plastični otpad. Količina plastičnog otpada koji stvara obalno stanovništvo koje živi unutar 50 km od obale kod pojedinačnih zemalja kreće se od 1,1 milijuna metričkih tona do 8,8 milijuna metričkih tona godišnje, s vodećih 20 zemalja koje su zaslužne za 83% plastičnog otpada u oceanima što je prikazano na slici 2. Na prvom mjestu nalazi se Kina, a

zatim slijede Indonezija, Filipini, Tajland, Vijetnam, Šri Lanka, Tajland, Egipat, Malezija, Nigerija, Bangladeš, Južna Afrika, Indija, Alžir, Turska, Pakistan, Brazil, Burma, Maroko, Sjeverna Koreja i SAD (Jambeck et al., 2015).



Slika 2. Svjetski unos plastike u mora iz primorskih zemalja za 2010. (Prilagođeno prema Jambeck et al., 2015)

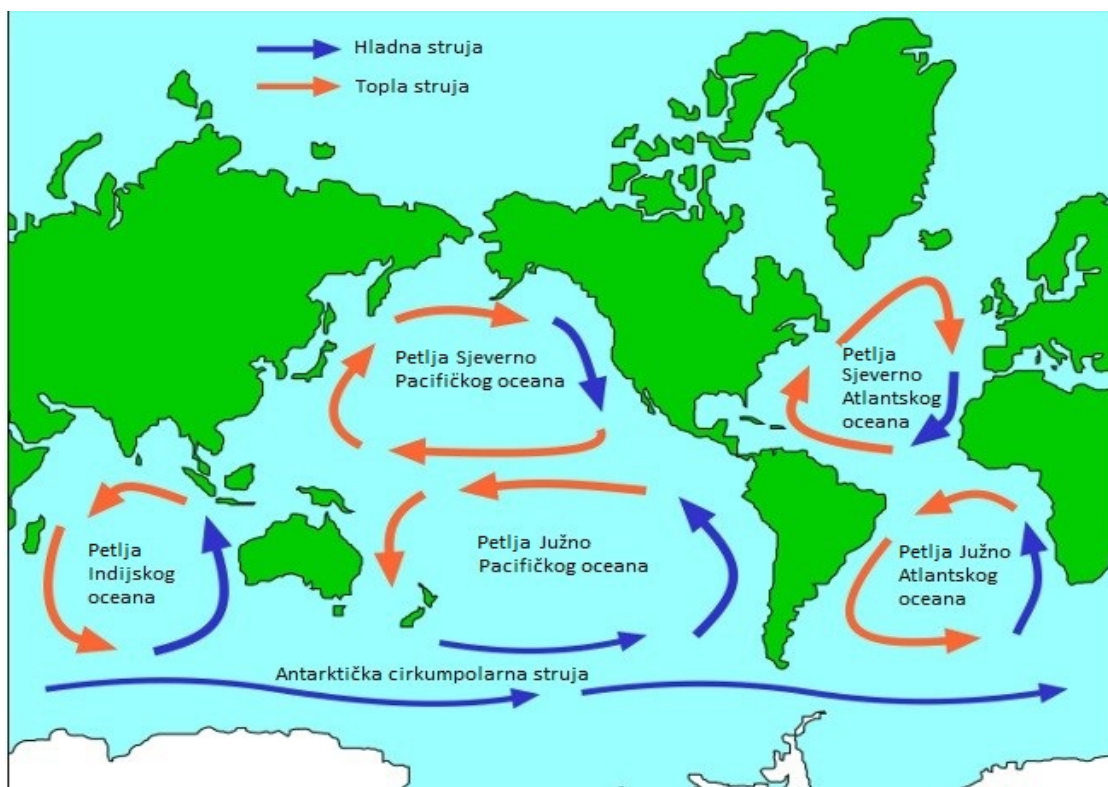
Akcija *International Coastal Cleanup* odvija se svake godine s ciljem uklanjanja što više otpada duž obala diljem cijelog svijeta. U nju je uključeno je 116 država, a akcija se organizira svake godine još od 1986. Prema izvješću za 2019. godinu, u Tablici 2 (International Coastal Cleanup, 2020) je prikazano deset najčešćih vrsta otpada na obalama. Prema vrsti otpada, uočljivo je kako je plastika nezamjenjiva u modernom društvu, te gotovo da nema ambalaže za hranu i piće koja nije načinjena od plastike. Na prvom mjestu zastupljeni su razni plastični omoti za hranu poput čipsa, bombona, grickalica, slatkiša, ali vidimo da uz to najčešće dolaze boce, slamke, plastični tanjuri, čaše i vrećice. Povećanjem broja stanovništva koje živi na obali kao i intenzivnim turizmom u kombinaciji s ljudskim nemarom ovakvi podaci ne začuđuju. Na drugom mjestu nalaze se cigaretni opušci koji se lako odbacuju u okoliš, jer većina pušača nije svjesna da je filter cigarete izrađen upravo od nerazgradive bioplastike, celuloznog acetata (CA) (Rujnić-Sokele, 2015).

Tablica 2. Deset najčešćih vrsta otpada na obalama svijeta (Prilagođeno prema International Coastal Cleanup, 2020)

Vrsta plastičnog otpada	Broj komada	Udio [%]
Omot za hranu (slatkiši, čips, itd.)	4.771.602	28,57
Cigaretni opušci	4.211.962	25,22
Plastične boce	1.885.833	11,29
Plastični čepovi	1.500.523	8,98
Slamke	942.992	5,64
Plastične čaše i tanjuri	754.969	4,52
Plastične vreće za namirnice	740.290	4,43
Plastična ambalaža za „take out“	678.312	4,06
Ostale plastične vrećice	611.100	3,66
Plastični poklopci	605.788	3,63
Ukupno	16.703.371	

2.4.1. Mikroplastika u cirkulacijskim petljama

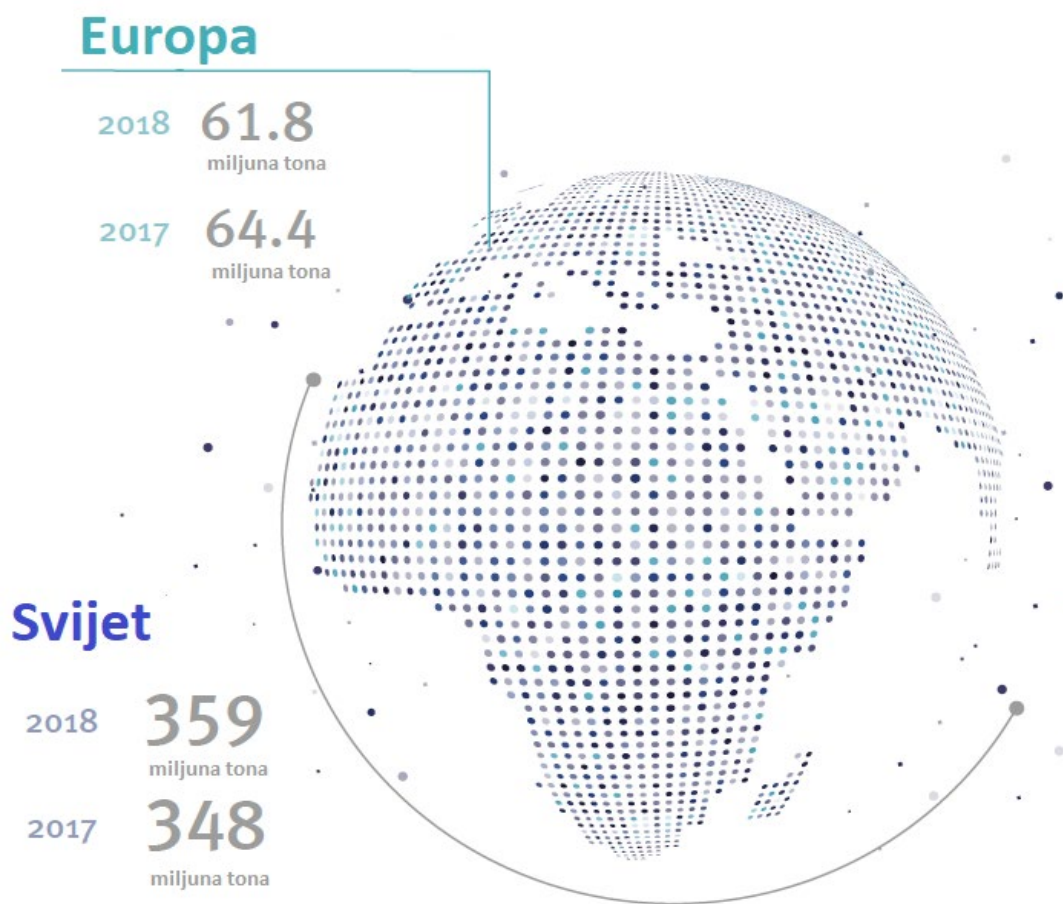
U oceanima nalazimo 5 dominantnih cirkulacijskih petlji (eng. *gyres*) koje su danas poznate kao mjesta u kojima se nakuplja svjetski plastični otpad. Tih 5 glavnih petlji su petlja Sjeverno Pacifičkog oceana koja je ujedno i najveća, petlja Sjeverno Atlantskog oceana, petlja Južno Pacifičkog oceana, petlja Južno Atlantskog oceana i petlja Indijskog oceana koje vidimo na slici 3. Površinske morske struje zajedno s vjetrovima doprinose da otpad koji je ubačen u more završi unutar petlje. U ekspediciji instituta „FiveGyres“ od 2007. do 2013. godine proučeno je 5 oceanskih cirkulacijskih petlji kao i Australske obale, Bengalski zaljev i Sredozemno more. Kao rezultat dobivena je projekcija kako minimalno 5,25 trilijuna plastičnih čestica različitih veličina pluta oceanima (Eriksen et al., 2014).



Slika 3. Pet velikih cirkulacijskih petlji (Prilagodeno prema internetskom izvoru 3)

2.5. Plastični otpad

Bakelit je prva potpuno sintetska plastična masa iz skupine fenolformaldehidnih smola izumljena 1907. godine. Nakon Prvog svjetskog rata u industrijsku se proizvodnju uvode novi sintetski polimeri: PVC (1926.), PS (1931.), PE (1933.) te prva poliamidna vlakna pod komercijalnim nazivom najlon (1938.). Osobitu ekspanziju industrija plastičnih masa doživjela je tijekom Drugog svjetskog rata i neposredno nakon njega. Tijekom 1940-ih i 1950-ih uveden je pjenasti i ekspanzirani polistiren (*Styropor*). PET je patentiran 1941. kao sirovina za izradbu poliesterskih filmova i vlakana te za puhanje boca. Od 1957. industrijski se proizvodi PP, a tijekom 1950-ih uveden je i PC. Ukupna svjetska proizvodnja plastičnih masa narasla je s 1,5 milijuna tona 1950. na 322 milijuna tona 2015. godine (Internetski izvor 4). Prema podacima za 2018. godinu svjetska proizvodnja plastike dosegla je 359 milijuna tona, dok je na razini Europe ta brojka 61,8 milijuna tona s trendom povećavanja u odnosu na prethodnu godinu što vidimo na slici 4 (PlasticsEurope, 2019).



Slika 4. Proizvodnja plastike za 2018. godinu (Prilagođeno prema PlasticsEurope, 2019)

S obzirom na višenamjensku upotrebljivost plastike koja je lagani, čvrsti i po potrebi proziran materijal, plastični materijali su koriste u jako puno svrha. Niska cijena plastičnog materijala, odlična nepropusnost za kisik ili vlagu i mala masa čine je odličnim ambalažnim materijalom. Materijali poput stakla, metala i papira zamijenjeni su s plastičnim materijalom koji je učinkovit sa gledišta troškova za potrebu pakiranja robe ili čak i poboljšanog dizajna (Andrady, 2011). Upravo zbog toga kao što je prikazano na slici 5 najveći udio plastične proizvodnje u Europi otpada na ambalažu (39,9%), a slijede ga građevina (19,8%), automobilska industrija (9,9%), industrija električnih i elektrotehničkih proizvoda (6,2%), kućanstvo, sport i razonoda (4,1%) te poljoprivreda (3,4%), dok na ostala područja kao što je npr. medicinska oprema i slično otpada 16,7% (PlasticsEurope, 2019).

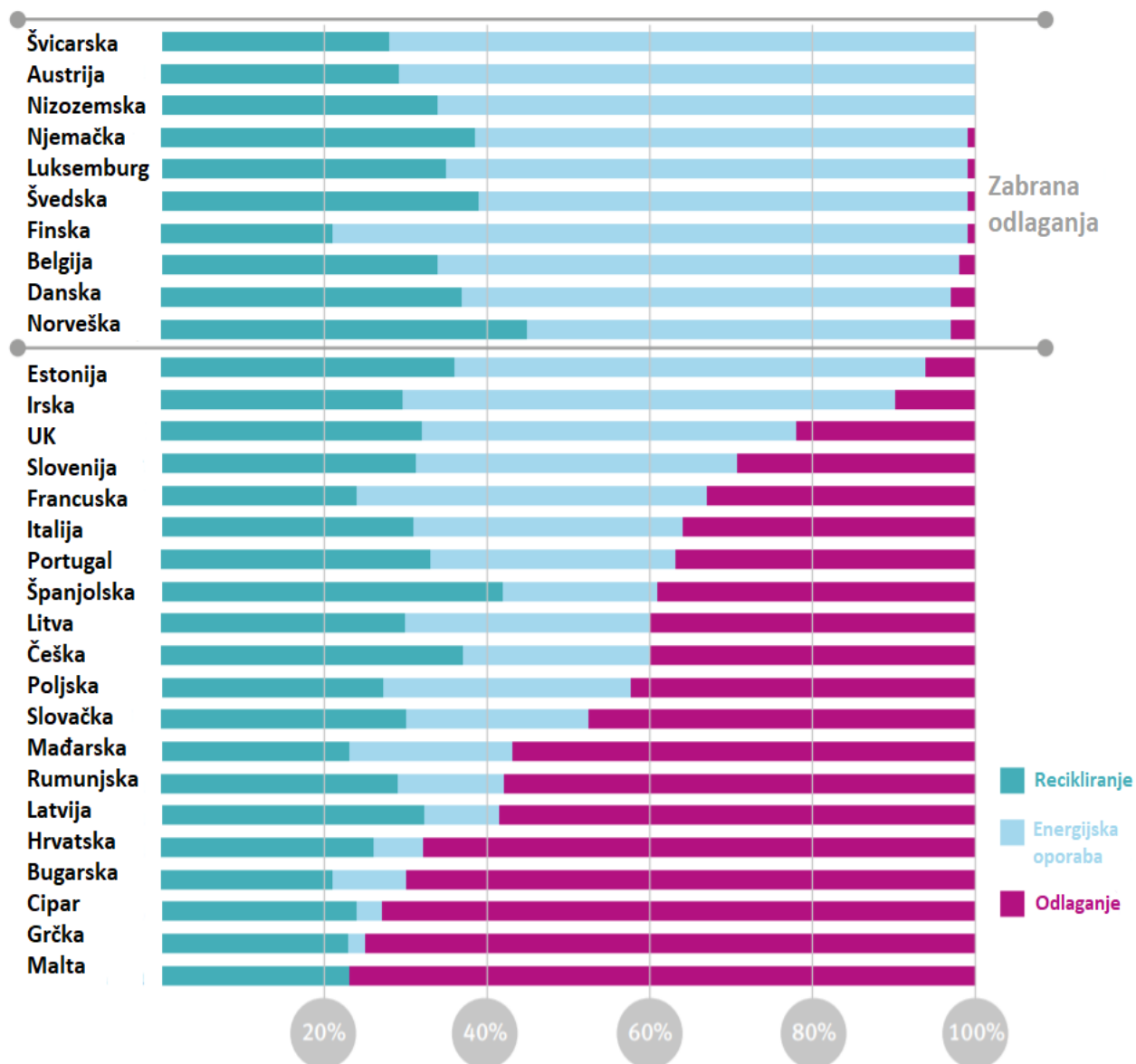


Slika 5. Potražnja za plastičnim materijalima u Europi (Prilagođeno prema PlasticsEurope, 2019)

2.5.1. Gospodarenje plastičnim otpadom

U kontekstu zaštite okoliša, upravljanje i gospodarenjem otpadom općenito, a posebno plastičnim otpadom vrlo je važno za održivi razvoj. Plastični otpad u Europskoj uniji zbrinjava se na različite načine ovisno o zemlji članici. Primjećuje se trend zabrane odlaganja plastike na odlagalištima otpada kod Skandinavskih zemalja i nekih drugih zemalja Zapadne Europe gdje je vidljivo kako je upravo u tim zemljama povećana stopa recikliranja. Recikliranje je jako dobar način gospodarenja plastičnim otpadom, a posebno je dobra opcija kod ambalaže koja se jednostavno prikuplja i razvrstava. Kod reciklaže najčešće se koristi mehanički postupak (mljevenje, pranje, sušenje, granuliranje) kojim se dobije reciklat koji se može pretvoriti u novi plastični proizvod. Optimalna razina za recikliranje plastičnog otpada je između 35 i 50%. Iznad te razine troškovi recikliranja bili bi previsoki za društvo, uz vrlo malu ili nikakvu korist za okoliš. Zato, kada recikliranje više nije održiva opcija alternativa je energetska upotreba. Pod tim podrazumijevamo spaljivanje otpada i

pretvaranje sadržaja topline materijala u korisnu toplinsku ili električnu energiju. Obje opcije gospodarenja plastičnim otpadom nadopunjuju se i omogućuju iskorištavanje plastičnoga otpada na najbolji mogući način (Rujnić-Sokele, 2015). Na slici 6 prikazane su opcije gospodarenja plastičnim otpadom za zemlje članice Europske unije za 2018. godinu (PlasticEurope, 2019).



Slika 6. Gospodarenje plastičnim otpadom u Europskoj uniji (Prilagođeno prema PlasticEurope, 2019)

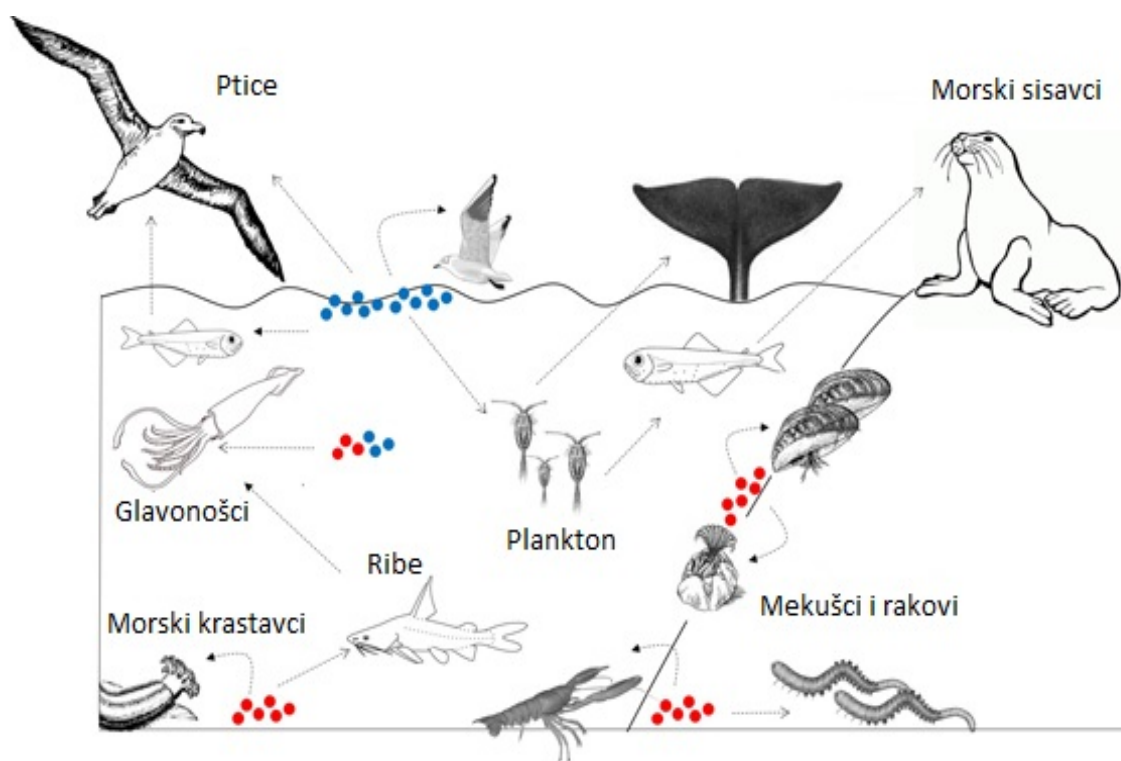
2.6. Utjecaj plastike i mikroplastike na živi svijet

Plastični kao i mikroplastični otpad u morskom okruženju ima razne načine štetnog djelovanja. Organizmi koji progutaju mikroplastiku unose je na taj način u čitav hranidbeni lanac (slika 7.), a kao što je već spomenuto mikroplastika na sebe veže i toksične organske spojeve što je čini još opasnijom. Veći komadi plastičnog otpada dovode do gušenja ili zaplitanja životinja u morskom okolišu.

Zbog svoje veličine plastika je dostupna cijelom nizu organizama, od zooplanktona koji ima veliku ulogu u morskoj prehrambenoj mreži (Cole et al., 2013), do riba (Bellas et al., 2016), morskih sisavaca (Lusher, 2015), kornjača i morskih ptica (Tourinho et al., 2010). Razne morske ptice i ribe pojedu komadiće svjetlucave plastike, jer ih zamijene s malim ribicama, crvićima ili algama. Ingestija plastičnog materijala od strane ptica (Mallory, 2008.) je opsežno dokumentirana diljem svijeta i za najmanje 44 % od svih morskih ptica je utvrđeno kako su ingestirale plastični materijal (Rios & Moor, 2007.), prilikom čega su potvrđeni podaci o pojedinim vrstama poput crnonogog albatrosa koji hrani svoje mlade plastičnim granulama (Andrady, 2011). Morske kornjače progutaju plastične vrećice, jer u moru izgledaju poput meduze s kojima se inače hrane. Kad organizmi unesu plastiku u svoj organizam to dovodi do smetnji pri probavljanju ostale hrane, sniženja količine energije koja je dostupna za rast i razvoj organizma te reproduktivni uspjeh (Cole et al., 2016). Progutana plastika se zadržava u probavnom traktu, životinje se mogu osjećati sito no ustvari imaju želudac pun plastike te ugibaju. Razna plastika kao što su plastični konopi i ribarske mreže mogu se omotati oko tijela životinja i tako sprječavaju normalan rast i razvoj ili uzrokuju gušenje i smrt.

U sedimentu mikroplastika može postati dostupna širokom opsegu bentičke faune, što uključuje i komercijalno važne vrste poput norveškog raka (Murray & Cowie, 2011) i kamenica (Rochman et al., 2015). Skupina koja je istaknuta kao vrlo pogođena unosom mikroplastike su školjkaši jer se hrane na način da filtriraju vodu i uvlače čestice u svoju plaštanu šupljinu. Uzgojeni školjkaši sadrže veću količinu mikroplastike nego divlje jedinke zbog plastične užadi na kojoj se uzgajaju. 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).

Zasada su još nepoznati podatci kako točno mikroplastika utječe na ljudsko zdravlje, te ne postoji zakonska regulativa koja ograničava prodaju ribe ili morskih plodova koji potencijalno sadrže mikroplastiku. Iako postoje saznanja da mikroplastika veže na sebe toksične spojeve još uvijek je potrebno mnogo istraživanja o tome kako to utječe na čovjeka. Izvješće UN-ovog programa za okoliš (UNEP) 2016. godine zaključuje da mikroplastika u morskoj hrani ne predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje, uz napomenu da mikroplastika može djelovati kao sredstvo prijenosa i širenja patogena odgovornih za ljudske bolesti (Internetski izvor 5).



Slika 7. Unos mikroplastike putem hranidbenog lanca (Prilagođeno prema Ivar do Sul & Costa, 2014)

2.7. Dosadašnja istraživanja

2.7.1. Istraživanja na području Sicilije

Prilikom istraživanja (Biginagwa et al., 2015) uzorci plastike prikupljeni su na 7 trasa tijekom desetodnevne ekspedicije od Sicilije (Italija) do Malage (Španjolska) u rujnu 2014. Za uzimanje uzoraka površinske vode korištena je manta mreža od 330 μm . Fizikalna i kemijska karakterizacija čestica plastike provedena je s obzirom na veličinu, oblik, boju, gustoću i kemijski sastav. Mikroplastika ($<5\text{ mm}$) bila je obilnija od makroplastike ($>5\text{ mm}$) na svim mjestima. Obilje se smanjivalo s povećanjem udaljenosti od obale Palerma do otvorenog mora, a najveća brojnost (20 717 čestica po km^2) zabilježena je na sicilijanskoj obali. Fragmenti su bili dominantni oblik plastike (86%), a dominantna boja je prozirna.

U istraživanju (Lots et al., 2017) prikupljeni su uzorci sedimenta s 23 plaže diljem 13 država Europe. Jedna od lokacija bila je i plaža na Siciliji. Pokazalo se da Sredozemno more sadrži posebno visoke koncentracije plastike zbog toga što je poluzatvoreno more i ima veliki plastični donos. Sredozemno more obično se dijeli na istočni i zapadni bazen koji su podijeljeni u blizini obala Tunisa i Sicilije, te je i u istraživanju napravljena razlika između istočnog i zapadnog bazena. Utvrđeno je da je zapadni sredozemni bazen manje onečišćen od istočnog. Razine mikroplastike u zapadnom bazenu bile su relativno niske i homogeno raspoređene, dok su u istočnom bazenu mjesta uzorkovanja u Grčkoj i Turskoj pokazala visoku razinu onečišćenja. U Siciliji je koncentracija onečišćenja 160 čestica mikroplastike po kilogramu sedimenta. Većina čestica mikroplastike bila je vlaknasta i veličine manje od 1 mm te crno i plavo obojena.

Što se tiče utjecaja na živi svijet, otkrivanje mikroplastike u gastrointestinalnom traktu (GIT) morskih organizama prepoznat je kao jedna od glavnih štetnih posljedica globalnog zagađenja plastikom. Učinak bioakumulacije plastike može biti potencijalno opasan za prijenos hranidbenim lancem i posljedično za ljudsko zdravlje. Izvedeno je istraživanje o prisutnosti mikroplastike u dubinskim kozicama (*Parapenaeus longistroris*), koje su ekološki i komercijalno važni mediteranski rakovi. Dubinske kozice prikupljene su u Sicilijanskom prolazu, koji je jedno od najvažnijih ribolovnih područja Sredozemnog mora. Nakon istraživanja, 21% GIT dubinskih kozica sadržavalo je mikroplastiku u rasponu

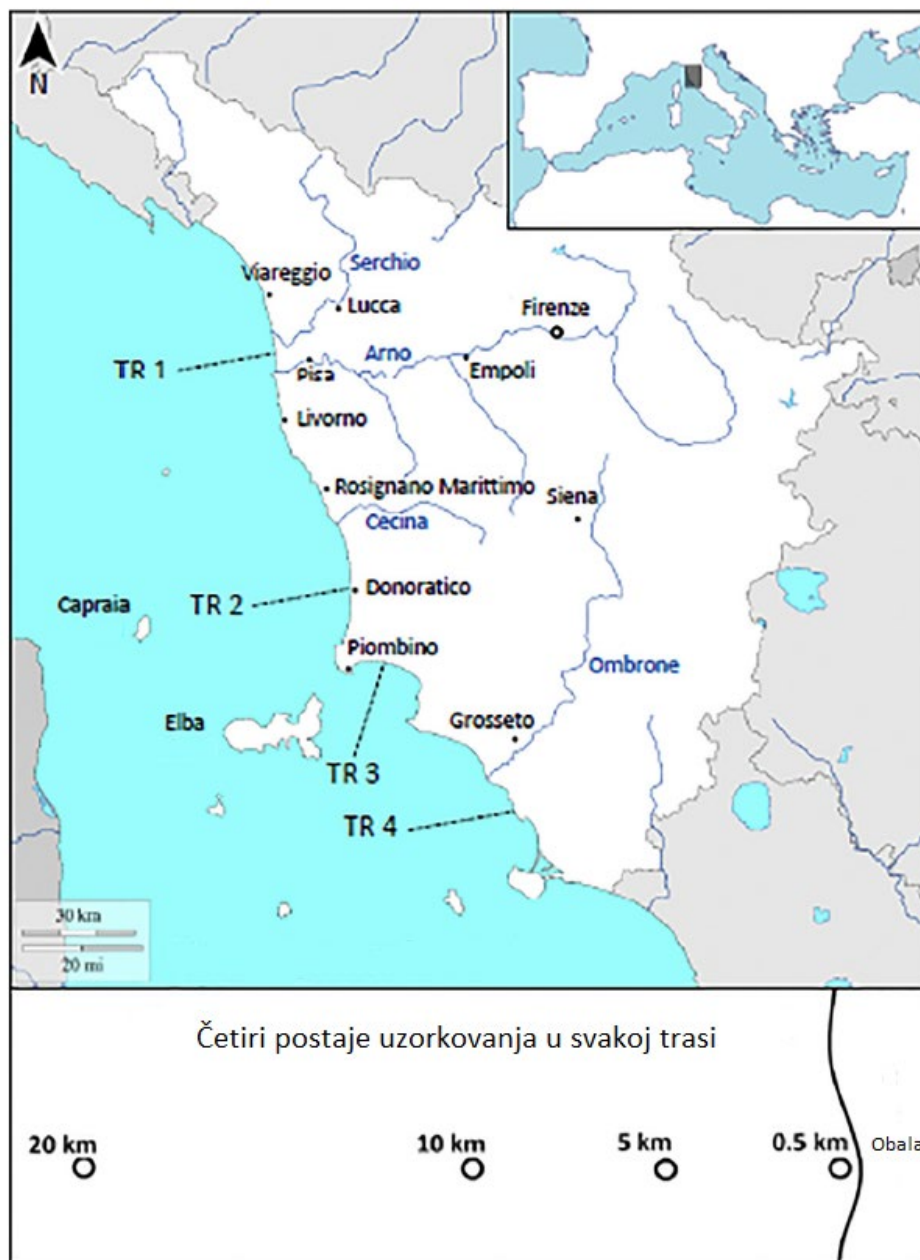
veličine od 100 do 300 μm . Točnije, 20% mikroplastike bili su sferični fragmenti, 40% vlakna i još 40% zamršene mase vlakana (Bono et al., 2020).

2.7.2. Istraživanja na području Toskane

U studiji (Cannas et al., 2017) procijenjeno je opterećenje sedimenta plastičnim otpadom iz područja morskog i obalnog okoliša Tirenskog mora. Uzorci su prikupljeni na području izvan luke Talamone u istoimenom gradu na 4 različite lokacije. Sedimenti su izvagani i prosijani kroz sita s četiri veličine otvora (4 mm, 2 mm, 1 mm i 63 μm). U uzorcima frakcije manje od 63 μm mikroplastika je odvojena od sedimenta pomoću NaCl otopine. Plastični elementi klasificirani su prema kategorijama oblika i boja. Mikroplastika dominira analiziranim sedimentima iako je i mezoplastika prilično zastupljena. Vlakna su najčešća kategorija oblika u svakom analiziranom uzorku (> 88% u svakom uzorku); fragmenti predstavljaju gotovo ukupnu količinu pronađenih predmeta ako izuzmemo vlakna (<9% u svakom uzorku). Maksimalni iznos, kao broj mikroplastike za kilogram suhog sedimenta pronađen u lokalitetu Albinia je 1069 čestica po kilogramu, dok je minimalna u lokalitetu Talamone 42 čestice po kilogramu. Najčešće boje pronađene u svakom uzorku su crna, plava i prozirna. Na temelju rezultata proučavano područje djeluje homogeno u pogledu prisutnosti plastičnog otpada. Ova homogenost može biti posljedica uobičajenih ili sličnih izvora plastičnog otpada.

Prilikom ispitivanja (Baini et al., 2018) obilja mikroplastike duž toskanskih obalnih voda, uzorci vodenog stupca i vodene površine su prikupljeni u dva godišnja doba, u zimu i proljeće, na četiri trase na različitim udaljenostima od obale (0.5, 5, 10 i 20 km). Područje istraživanja (slika 8.) karakterizira raznolikost antropogenih pritisaka zbog trgovačke, turističke i pomorske luka Leghorn u gradu Livornu, te rijeke Arno koja je jedna od najvećih talijanskih rijeka i tijekom svojih 240 km duljine prelaze nekoliko gradova, poljoprivrednih i industrijskih područja. Neki manji unosi vezani su za luku Piombino i rijeku Ombrone. Diljem Toskanske obale pomorski promet, otoci arhipelaga i prisutnost nekoliko turističkih lokacija čine to područje vrlo sklono akumulaciji plastike i mikroplastike. Plastične čestice su okarakterizirane i klasificirane prema veličini i obliku, a identifikacija polimera izvršena je pomoću FTIR-a. Rezultati pokazuju prosječnu koncentraciju od 0,26 stavki po m^3 u uzorcima vodenog stupca i 41,1 g/km^2 te 69 161 stavku po km^2 plutajuće mikroplastike, s povećanjem s udaljenošću od obale. Sezonalnost i područje uzorkovanja ne utječu na obilje

mikroplastike. Najrasprostranjenija frakcija veličine je od 1 mm do 2,5 mm u obliku fragmenata. Najviše je bilo polietilena (PE) (> 66%), a zatim polipropilena (PP) (28%), polistirena (PS) (5%), etilen-vinil acetata (EVA) i stiren butadiena (SBR) (1%). Na regionalnoj razini, čini se da kopneno zagađenje i rijeke utječu na prisutnost plutajućih ostataka, te su povezani s morskim otpadom duž obala.



Slika 8. Karta područja istraživanja uz obalu Toskane (Prilagođeno prema Bainsi et al., 2018)

3. Materijali i metode istraživanja

3.1. Područje istraživanja i uzorkovanja

Kontinentalni šelf je područje plitkog mora (obično do izobate od 200 metara) s blagim nagibom (gotovo uvijek manjim od jednog stupnja) koji okružuje kontinente. Kontinentalni šelf prema kopnu je definiran granicom potopljene plaže, a prema moru oštrim probijanjem padine što ukazuje na početak kontinentalne padine koja s mnogo većim nagibom (od 1 do 10 stupnjeva) doseže ravnice batijala. Na šelf utječe većina antropogenih aktivnosti povezanih s morskim okolišem npr. ribolov, rudarstvo i građevinski radovi (Internetski izvor 6).

Područje istraživanja ovog diplomskog rada je šelf Sicilije i Toskanskog otočja odakle su uzorkovane jezgre. Kontinentalni šelfovi mogu biti različitog podrijetla, međutim u talijanskim morima nastali su na pasivnim kontinentskim rubovima uglavnom nakupljanjem ogromnih količina detritusa, nastalog pri kraju miocena. Tijekom kvartara kontinentalni su šelfovi bili podvrgnuti brojnim ciklusima regresije i transgresije zbog promjena u morskoj razini nakon izmjena glacijacija i interglacijala. Te su promjene bile presudne u trenutnom strukturiranju kontinentalnih šelfova. Generalno, sedimentacija na kontinentalnom šelfu je kontrolirana gibanjem valova donjih struja, prisutnošću važnih vodotoka i prisutnošću biocenoza relevantnih sa stajališta taloženja. Djelovanje plimnih struja uglavnom je sekundarno, s izuzetkom određenih tjesnaca (Internetski izvor 6).

Kontinentalni šelf južne Sicilije dio je Sicilijanskog prolaza. Taj šelf tipičan je za rubna područja gdje se događa akumulacija terigenih sedimenata s izuzetkom područja Avventure koju karakterizira biogena sedimentacija. Ovdje morsko dno karakteriziraju pleistocenski organogeni kalkareniti i pijesci koji proizlaze iz njihovog trošenja (Internetski izvor 6).

U sjevernom Tirenskom moru nalazi se Toskanski šelf koji je širok približno 70 km i 200 km dugačak, a karakterizira ga niz bazena orijentiranih sjever – jug koji su odvojeni strukturnim grebenima (Pascucci, 2005). Dubina šelfa obično ne prelazi 150 m, samo u krajnjem zapadnom pojasu pada kontinentalna padina strmo do 500 m dubine prema Korzičkom bazenu. Na sjevernom djelu šelfa značajniji donos sedimenta je iz rijeke Fine, no energija okoliša je vrlo niska i većinu područja šelfa čine gline i muljevi. Na južnijem dijelu šelfa na području bliže obali nalazimo terigene pijeske koje je dopremala rijeka Cecina

i koji su dužobalnim transportom raspoređeni prema jugu. Glinoviti pijesak i muljevi distribuiraju se koncentričnim pojasevima oko središnjeg dijela šelfa, transportirajući se uglavnom polaganim kružnim kretanjima vode (Leoni, 1991). To je ujedno i područje uzorkovanja jezgri. U rubnom zapadnom pojasu terigeni donos je zanemariv, no postoji visoka biološka produkcija i tamo prevladava biogena sedimentacija (Leoni, 1991).

3.2. Uzorkovanje jezgri

Na talijanskom istraživačkom brodu "Minerva Uno" tijekom oceanografskog krstarenja ICHNUSSA17 provedenog od 23.10.2017. do 09.11.2017. uzorkovane su četiri jezgre iz Sredozemnog mora gravitacijskim korerom. Jezgrama su dodijeljene oznake S112, S113, i102 i i103. Lokacije uzorkovanja su podijeljene u dvije zone. Prva zona uzorkovanja je šelf južne strane otoka Sicilije gdje su uzorkovane jezgre S112 i S113 (slika 9.), a druga zona uzorkovanja je Toskansko otočje gdje su uzorkovane jezgre i102 i i103 (slika 10.). Koordinate uzorkovanja i dubine s kojih su jezgre izvađene prikazane su u Tablici 3.

Tablica 3. Prikaz dubine i koordinata uzorkovanja jezgri

Oznaka	Dubina [m]	Koordinate	Lokacija
S112	26	37°04'11.4"N 13°51'19.2"E	Šelf Sicilije
S113	69	37°01'31.8"N 13°48'45.0"E	Šelf Sicilije
i102	120	43°01'53.4"N 10°16'12.6"E	Šelf Toskanskog otočja
i103	126	43°01'53.4"N 10°11'18.0"E	Šelf Toskanskog otočja



Slika 9. Lokacije uzorkovanja jezgri iz šelfa Sicilije (Izrađeno u programu Google Earth Pro)



Slika 10. Lokacije uzorkovanja jezgri iz šelfa Toskanskog otočja (Izrađeno u programu Google Earth Pro)

3.3. Priprema uzoraka

U laboratoriju Hrvatskog geološkog instituta jezgre su pilom prerezane horizontalno na pola, a nakon toga izrezane na slojeve debljine 1 cm. U laboratoriju Geološko-paleontološkog zavoda Prirodoslovno-matematičkog fakulteta uzorci sedimenta su posušeni, a površinski centimetar debljine sedimenta (0-1cm) od svake jezgre je izdvojen i dalje analiziran. Izvagana je početna masa suhog sedimenta, a zatim je uslijedilo mokro prosijavanje uzoraka kroz sita s dvije veličine otvora (1 mm i 63 μm) kako bi se dobile tri frakcije potrebne za daljnje analize koje su izvagane, a mase su prikazane u Tablici 4. Udjeli pojedine veličinske frakcije u sedimentu prikazani su u Tablici 5, iz čega računanjem na temelju Folkove klasifikacije (Folk, 1959) proizlazi da je tip sedimenta u jezgrama S112 i i103 pjeskoviti mulj, a u jezgrama S113 i i102 mulj. Sve daljnje analize na uzorcima obavljene su u laboratoriju mineraloško-petrografskog zavoda Prirodoslovno-matematičkog fakulteta.

Tablica 4. Prikaz mase sedimenta po frakcijama

Oznaka jezgre	Početna masa sedimenta [g]	Frakcija veća od 1 mm [g]	Frakcija od 1 mm do 63 μm [g]	Frakcija manja od 63 μm [g]
S112	22,95	0,0596	7,9154	14,9750
S113	7,63	0,0044	0,0259	7,5997
i102	15,90	0,0296	1,4497	14,4207
i103	26,69	0,2306	9,9253	16,5341

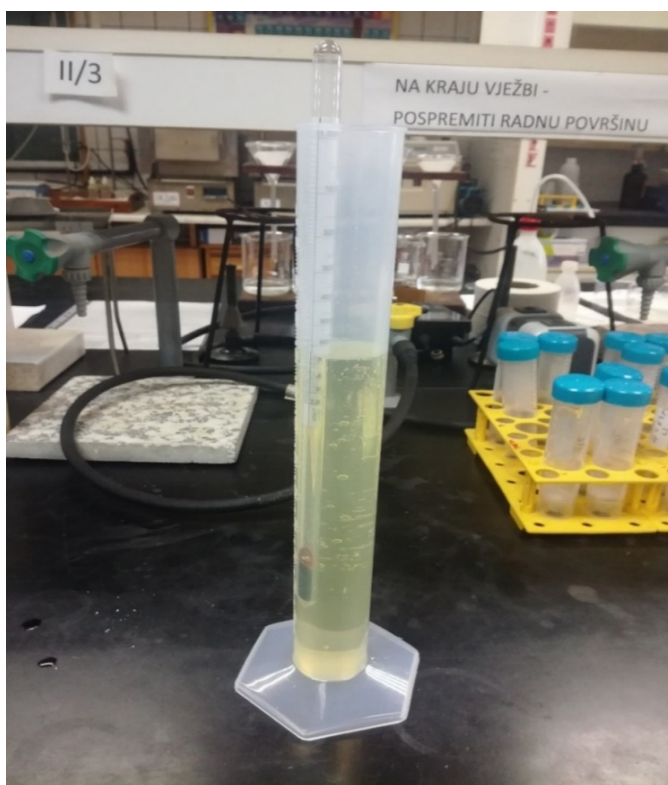
Tablica 5. Prikaz udjela pojedine veličinske frakcije u sedimentu

Oznaka jezgre	Početna masa sedimenta [g]	Frakcija veća od 1 mm [%]	Frakcija od 1 mm do 63 μm [%]	Frakcija manja od 63 μm [%]
S112	22,95	0,26	34,49	65,25
S113	7,63	0,06	0,34	99,60
i102	15,90	0,19	9,12	90,69
i103	26,69	0,86	37,19	61,95

3.4. Separacija mikroplastike na temelju gustoće

Za izdvajanje mikroplastike iz sedimenta ne postoji standardizirana metoda već mnoštvo istraživanja, preporuka i znanstvenih radova bez konkretnog i standardnog analitičkog postupka. Specifična gustoća plastičnih čestica se može znatno razlikovati ovisno o vrsti polimera i postupku proizvodnje. Gustoće za plastiku se kreću od 0,89 do 1,58 g/cm³ (Tablica 1.). Te se brojke odnose na čiste polimere, bez uzimanja u obzir utjecaj na gustoću različitih aditiva koji se dodaju tijekom proizvodnje plastike. Tipične gustoće za pijesak ili ostale sedimente su oko 2,65 g/cm³ te se stoga ta razlika u gustoći iskorištava za odvajanje lakših plastičnih čestica od težeg sedimenta (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Ovisno o otopini koja se koristi izdvajanje se obavlja za ciljane polimere ili se mogu izdvojiti svi polimeri u uzorku. Što je gustoća otopine veća, to se više vrsta polimera može izdvojiti. Tekućine koje se često koriste u separaciji na temelju gustoće su natrij klorid (NaCl), natrij jodid (NaI) i cinkov klorid (ZnCl₂). Natrij klorid se pokazao kao najjeftinija opcija, ali najveća dostupna gustoća otopine iznosi svega 1,2 g/cm³ što onemogućuje flotaciju gušće plastične mase poput PVC-a (1,3 – 1,45 g/cm³) i polietilen tetraftalata (PET, 1,38 g/cm³), koji su uobičajeno korišteni u tekstilu kao i za proizvodnju plastičnih boca (Coppock et al., 2017). Natrij jodid je moguće pripremiti u većoj gustoći nego natrij klorid, pri čemu se postiže gustoća od 1,5 g/cm³ kako bi se obuhvatilo izdvajanje što većeg broja polimera, međutim ova opcija se pokazala i kao najskuplja, dok je cinkov klorid određen kao najprikladniji medij koji je korišten za flotaciju mikroplastičnog materijala, pri čemu se postiže visoka gustoća otopine s relativno niskim troškovima (Coppock et al., 2017). Primarna gustoća cinkovog klorida je 2,903 g/cm³, no najčešće se podešava na 1,5 g/cm³ pri čemu se postiže željena separacija. Problem na koji se dovoljno ne ukazuje jest da je cinkov klorid iznimno toksičan i nepoželjan za okoliš. Stoga, u duhu zaštite okoliša i razvoja pristupa tzv. zelene kemije za potrebe ovog diplomskog rada korištena je otopina natrijevog polivolframata (SPT) koja nije toksična i može se reciklirati, a gustoća otopine može se prilagoditi ovisno o istraživanju. SPT se može koristiti za proizvodnju širokog spektra gustoće (1,0 – 3,1 g/cm³) (Six, 1999), a u ovom istraživanju ciljana gustoća SPT-a je 1,65 g/cm³ kako bi se što više vrsta polimera moglo izdvojiti. Upravo zbog toga što se pripremila gustoća od 1,65 g/cm³ mogli smo odvojiti laku i tešku frakciju, odnosno materijal veće gustoće od gustoće SPT-a će potonuti (sediment) dok će materijal manje gustoće od gustoće SPT-a plutati na površini (mikroplastika).

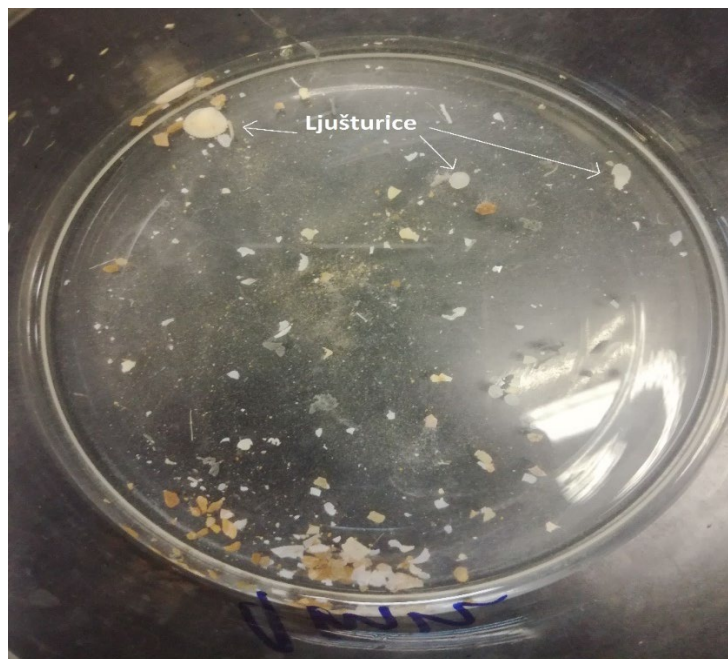
Natrijev polivolfamat je anorganski spoj formule $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ te ima nekoliko prednosti u odnosu na ostale tekućine visoke gustoće. Nije toksičan za razliku od organskih tekućina ili otopina ZnBr_2 ili NaI , ima manju viskoznost pri visokim koncentracijama od ostalih anorganskih otopina. SPT dolazi u obliku bijelog praha u kojeg dodajemo destiliranu vodu i miješanjem kako bi se smjesa homogenizirala postignemo željenu gustoću. Tijekom procesa gustoću provjeravamo pomoću areometra, mjernog instrumenta izrađenog od staklene cijevi koja pri dnu sadrži uteg a prvi vrhu mjernu ljestvicu (slika 11.). Recikliranje SPT-a odvija se isparavanjem vode pri čemu zaostaje prah s kojim se može raditi nova otopina željene gustoće, no otopina SPT-a se može i profiltrirati te se isparavanjem može dobiti otopina veće gustoće koja se potom može dodavanjem destilirane vode opet pripremiti na otopinu željene gustoće.



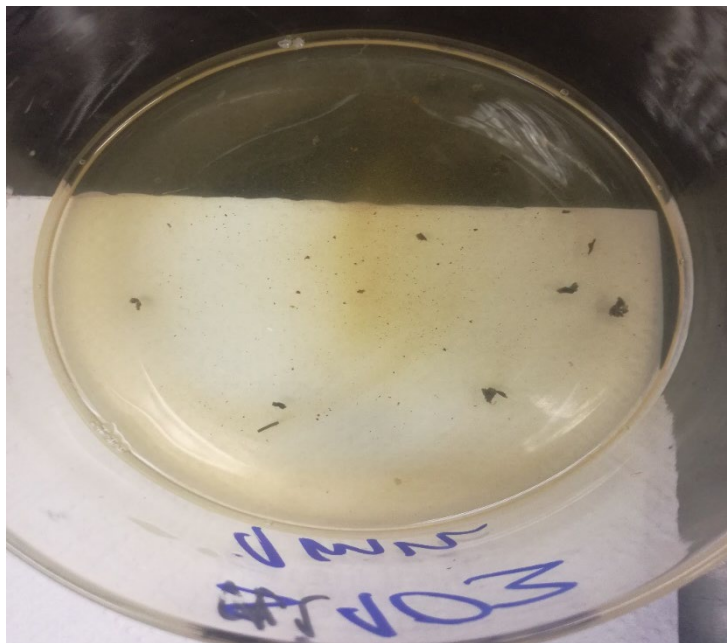
Slika 11. Mjerenje gustoće otopine SPT-a pomoću areometra

Važno je spomenuti kako su svi uzorci sedimenta prije izdvajanja mikroplastike prošli kroz procese uklanjanja karbonata i organske tvari. Za uklanjanje karbonata korištena je klorovodična kiselina (HCl , 10%) koja je dodana u uzorak i ostavljena 24 sata da reagira. Taj proces osigurava otklanjanje karbonatnih ljušturica koje su bile vidljive u uzorcima

(slika 12. i 13.). Iako kalcit ima gustoću $2,71 \text{ g/cm}^3$, a aragonit $2,95 \text{ g/cm}^3$ karbonatne ljušturice zbog prisutnosti zraka u šupljinama mogu imati prividno manju gustoću te biti ekstrahirane zajedno s mikroplastikom (Kedzierski et al., 2016), a proces uklanjanja karbonata osigurava da se to ne dogodi.



Slika 12. . Uzorak jezgre i103 frakcije veće od 1 mm prije uklanjanja karbonata



Slika 13. Uzorak jezgre i103 frakcije veće od 1 mm nakon uklanjanja karbonata

Nakon tretiranja uzoraka klorovodičnom kiselinom, uzorci su isprani tri puta i dodan je vodikov peroksid (H_2O_2 , 30%) te je također ostavljen da reagira 24 sata kako bi se uklonila organska tvar. Organska tvar je uklonjena kako bi se izbjeglo izdvajanje mikroplastike zbog procesa obrastanja, pri čemu cijela čestica postaje gušća, a time i teža, te bi zaostala u sedimentu. Uzorci su nakon tretiranja vodikovim peroksidom profiltrirani preko bijelog filter papira veličine pora 8-12 μm (slika 14.).



Slika 14. Filtriranje uzoraka

Nakon uklanjanja karbonata i organske tvari uzorci su izvagani kako bi se usporedila njihova masa prije i nakon postupaka.

- Frakcija veća od 1 mm:

Oznaka jezgre	Početna masa [g]	Masa nakon uklanjanja karbonata i organske tvari [g]	Gubitak mase postotno [%]
S112	0,0596	0,0201	66,28
S113	0,0044	0,0020	54,55
i102	0,0296	0,0068	77,10
i103	0,2306	0,0115	95,01

- Frakcija od 1 mm do 63 μm :

Oznaka jezgre	Početna masa [g]	Masa nakon uklanjanja karbonata i organske tvari [g]	Gubitak mase postotno [%]
S112	7,9154	3,9419	50,20
S113	0,0259	0,0088	66,02
i102	1,4497	0,2520	82,62
i103	9,9253	6,1676	37,86

- Frakcija manja od 63 μm :

Oznaka jezgre	Početna masa [g]	Masa nakon uklanjanja karbonata i organske tvari [g]	Gubitak mase postotno [%]
S112	14,9750	9,2388	38,31
S113	7,5997	4,4776	41,08
i102	14,4207	9,0727	37,09
i103	16,5341	0,4132	97,50

Nakon uklanjanja organske tvari i karbonata uzorci frakcije veće od 1 mm i frakcije od 1 mm do 63 μm stavljeni su u plastične kivete, a uzorci frakcije manje od 63 μm su također stavljeni u plastične kivete od kojih su dvije kivete korištene u postupku izdvajanja mikroplastike, a treća je izdvojena za moguće daljnje analize. Postupak kreće tako da se uzorci sedimenta (mase i postotci uzoraka prikazani u Tablici 6.) u plastičnim kivetama napune do 20 ml sa SPT-om gustoće 1,65 g/cm³. Kivete su zatim stavljene u centrifugu 5 minuta na 2500 okretaja. Kivete u centrifugu stavljammo na način da nasuprotne kivete moraju biti približno iste mase uzorka sedimenta. Nakon centrifuge kivete ostavljamo u ledu da se zamrznu, a nakon zamrzavanja slijedi odvajanje lake i teške frakcije. Pomoću destilirane vode iznad lijevka u kojem se nalazi filter papir otapamo površinski sloj u kiveti sve dok se cijela laka frakcija ne otopi i ne dođe na filter papir. Filter papir ispiramo tri puta kako bismo isprali cijeli SPT iz lake frakcije koja kasnije ide na daljnju analizu. Teži dio frakcije odstranjen je s filter papira i spremljen u vrećice za moguće daljnje analize.

Tablica 6. Prikaz mase i postotka sedimenta u kivetama nakon uklanjanja organske tvari i karbonata

Oznaka uzorka	Frakcija	Masa sedimenta [g]	Postotak mase sedimenta [%]
S112	veća od 1 mm	0,0201	33,72
S113	veća od 1 mm	0,0020	45,45
i102	veća od 1 mm	0,0068	22,97
i103	veća od 1 mm	0,0115	4,99
S112	od 1 mm do 63 μm	3,9419	49,80
S113	od 1 mm do 63 μm	0,0088	33,98
i102	od 1 mm do 63 μm	0,2520	17,38
i103	od 1 mm do 63 μm	6,1676	62,14
S112a	manja od 63 μm	2,7550	18,40
S112c	manja od 63 μm	3,2620	21,78
S113b	manja od 63 μm	1,7581	23,13
S113c	manja od 63 μm	1,2182	16,03
i102b	manja od 63 μm	3,1428	21,79
i102c	manja od 63 μm	3,2682	22,66
i103a	manja od 63 μm	0,1513	0,92
i103b	manja od 63 μm	0,2694	1,63

Vizualni pregled lake frakcije uzorka je obvezni korak pri istraživanju mikroplastike nakon izdvajanja mikroplastike iz sedimenta. Osim toga, vizualno sortiranje je jedno od najčešće korištenih metoda za identifikaciju mikroplastike (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Potrebno je pažljivo vizualno razvrstavanje plastike od ostalih materijala (ako ih ima). Ovaj korak radi se neposrednim ispitivanjem uzorka golim okom ili uz pomoć lupe ili mikroskopa (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Uzorci lake frakcije veće od 1 mm nakon izdvajanja pomoću SPT-a, izdvojeni su na satna stakalca i fotografirani lupom Zeiss Stemi 2000-C, dok su uzorci lake frakcije manje od 63 μm također nakon izdvajanja SPT-om fotografirani na filter papiru. Te dvije frakcije su odabrane radi usporedbe najvećih i najsitnijih čestica dok frakcija od 1 mm do 63 μm nije analizirana vizualno ni fotografirana iako je izdvojena SPT-om.

3.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

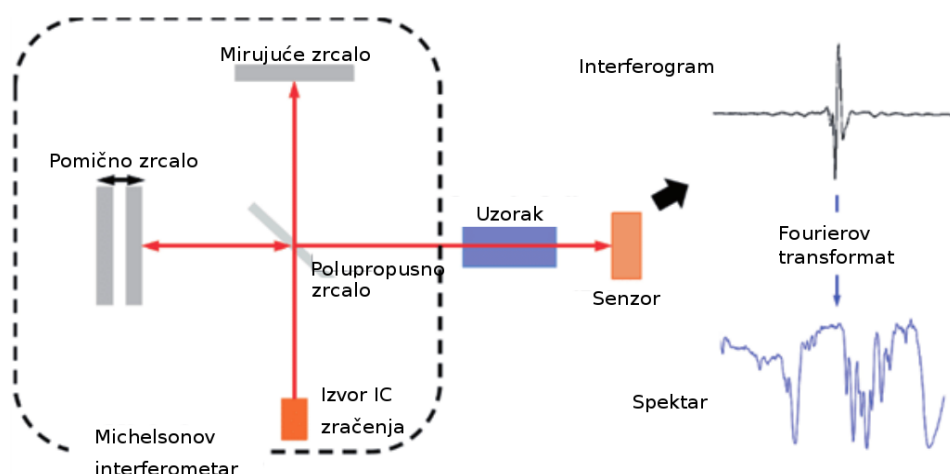
Infracrvena (IR) spektroskopija je analitička metoda koja omogućuje ispitivanje uzoraka na jednostavan i brz način. IR spektroskopija temelji se na tome da infracrveno zračenje pobuđuje molekularne vibracije u interakciji s uzorkom. Pobuđene vibracije ovise o sastavu i molekularnoj strukturi tvari i specifične su za valnu duljinu. Energija IR zračenja koja pobuđuje određenu vibraciju ovisno o duljini vala, apsorbirat će se do određene količine koja omogućuje mjerenje karakterističnih IR spektara (Löder & Gerdts, 2015). Fourierova transformacija je matematička tehnika koja služi kao sredstvo dekodiranja pojedinih frekvencija. Fourierova transformacija je zapravo način pretvaranja valnog oblika u frekvencijski spektar. Ova transformacija je izvedena pomoću računala koji prikazuje korisniku željeni spektar podataka potrebnih za analizu (Mađerić, 2016).

Kada govorimo o IR spektroskopiji podrazumijevamo područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2,5 - 15,0 μm . Promatra se apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini, a da bi došlo do te pojave atomi i molekule u uzorku moraju titrati na frekvencijama u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Ako atome izložimo elektromagnetskom zračenju, oni tim putem mogu primiti energiju te počnu vibrirati oko svojih ravnotežnih položaja. Vibriranje atoma u molekuli dogodit će se samo u slučaju kada se frekvencija zračenja podudara s frekvencijom pri kojoj vibriraju molekule. Ako dovedemo vrlo malu količinu energije molekula će moći samo rotirati (Perešin, 2015). Vrste vibracija veza između atoma su vibracije rastezanja (eng. *stretching*) kojima odgovaraju veće vrijednosti valnog broja i vibracije savijanja (eng. *bending*) kojima odgovaraju niži valni brojevi, a koje

mogu biti simetrične i asimetrične. Transmisija se bazira na apsorpciji IR zračenja na pojedinim valnim duljinama tijekom prolaska kroz uzorak, te je to zapravo omjer propuštenog prema upadnom zračenju.

Kod FTIR-a uzorak apsorbira infracrvene zrake ili one prolaze kroz njega. Nakon susreta uzorka s IR zrakama promjene se u instrumentu zapisuju kao ovisnost količine apsorpcije ili transmisije o valnoj duljini (λ), tj. valnom broju (w). Ovisnost količine apsorpcije ili transmisije o valnom broju (cm^{-1}) ili valnoj duljini (m) grafički se prikazuje krivuljama, a taj odnos predstavlja IR spektar analizirane tvari. Taj spektar predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju odnosno prijenos, stvarajući molekularni otisak uzorka. Područje od $500\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, naziva se područje "otiska prsta" (eng. *fingerprint region*), prema kojem se sa sigurnošću može tvrditi radi li se o identičnoj molekuli ili ne uspoređujući dva infracrvena spektra. Smatra se da je jedan infracrveni spektar zapravo otisak prsta cijele molekule, jer je jedinstven za pojedinu molekulu (Pavia, 2001).

Za opažanje spektra potreban je uređaj pomoću kojega se može mjeriti npr. transmisija nekog uzorka za elektromagnetsko zračenje u ovisnosti o valnoj duljini stoga je napravljen jako jednostavan optički uređaj, interferometar. Interferometar proizvodi jedinstvenu vrstu signala koji ima sve infracrvene frekvencije zapisane u sebi. Signal se može mjeriti jako brzo, obično u jednoj sekundi (Mađerić, 2016). Uz interferometar glavni dijelovi FTIR spektrometra su izvor zračenja i detektor (slika 15.). 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 tj. $1226,85\text{ °C}$ (Perešin, 2015). Već spomenuti interferometar sadrži razdvajač zraka koji prima ulaznu IR zraku i razdvaja ju u dvije optičke zrake. Jedna zraka se reflektira od ravnog zrcala koje je fiksirano u mjestu, a druga zraka se reflektira od ravnog zrcala koje je na mehanizmu koji dozvoljava tom zrcalu da se pomiče po kratkoj udaljenosti (par milimetara) od razdvajača zraka. Zbog toga što je put jedne zrake koji prolazi konstantne duljine, a druge se konstantno mijenja kako se zrcalo pomiče, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat djelovanja između te dvije zrake. Rezultirajući signal koji se registrira na detektoru se zove interferogram. Sve frekvencije IR izvora na detektor padaju istovremeno, što dovodi do ekstremno brzih mjerenja nakon čega rezultate Fourierove transformacije pretvaraju u spektar (Mađerić, 2016).



Slika 15. Shema FTIR spektrometra (Preuzeto iz internetskog izvora 7)

Kada je uzorak relativno mekan materijal s niskim indeksom loma ili je uzorak predebeo a ne želimo ga usitniti, jer bi ga na taj način uništili, tada transmisijska metoda nije pogodna za mjerenje. Zbog toga razvijene su nove metode među kojima i metoda prigušene totalne refleksije (ATR, eng. *Attenuated total reflection*). U ATR tehnici se uzorak stavlja u bliski kontakt s prizmom materijala s relativno visokim indeksom loma, a infracrveno zračenje se reflektira od površine prizma/uzorak. Prolaskom zračenja iz optički gušćeg u rjeđe sredstvo dolazi do refleksije istoga. Reflektirana zraka sadrži spektralne informacije o uzorku na samoj granici kristala i uzorka, a proporcionalna je upadnom kutu. Do potpune refleksije dolazi pri vrijednosti kritičnog kuta upadnog zračenja, tj. pri kutu loma od 90° . Prilikom refleksije, zračenje djelomično prodire u uzorak, pri čemu je snop zraka prigušen zbog apsorpcije i stvara se evanescentni val, odnosno polje. Posljedica toga je prigušena totalna refleksija. Dubina prodiranja ovisi o indeksima loma uzorka i kristala (Larkin, 2011).

FTIR spektroskopija nudi mogućnost identifikacije 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). Polimeri posjeduju specifične IR spektre s različitim vibracijama što IR spektroskopiju čini optimalnom tehnikom za identifikaciju mikroplastike (Hidalgo-Ruz et al., 2012), ali do određene dimenzije. Velike čestice mogu se jednostavno analizirati FTIR površinskom

tehnikom tj. ATR-om (Hidalgo-Ruz et al., 2012), a za transmisijsko snimanje na FTIR-u potrebna je izrada KBr tableta, jer se mogu unijeti sitnije čestice.

Uzorci frakcije veće od 1 mm prvotno su snimljeni ATR metodom zbog veličine čestica, a kasnije i u obliku KBr tablete zbog provjere vjerodostojnosti rezultata i testiranja metode identifikacije plastika pomoću KBr tableta. Uzorci frakcija od 1 mm do 63 μm i manje od 63 μm snimljene su metodom KBr tableta jer su čestice toliko male da se ne mogu snimiti direktno na ATR-u. Svi uzorci snimljeni u obliku KBr tablete snimani su 5 puta zbog sigurnosti mjerenja i svaki put se radila nova KBr tableta s istim materijalom na način da se u tarioniku smrvi već postojeća tableta te se ta ista smrvljena smjesa ponovo homogenizira i radi se nova tableta.

Svaki polimerni uzorak mora se pripremiti prikladnom tehnikom za IR spektroskopijsko ispitivanje. Uzorci koji se snimaju ATR tehnikom stavljaju se na površinu kristala nakon čega se pritisne ručica s podesivim pritiskom za dobivanje optimalnog kontakta uzorak-kristal. Iz izvora se propušta infracrveno zračenje koje prolaskom kroz uzorak djeluje na vibracije veza molekula analiziranog uzorka, te reflektira prema detektoru. Za snimanje u obliku KBr tableta potrebno je i izraditi KBr tablete. Izrada tableta uključuje miješanje čvrstog uzorka sa suhim alkalnim halogenidom u prahu. Najčešće korišteni alkalni halogenid je kalijev bromid (KBr). KBr je bijeli prah koji je topiv u vodi i alkoholu, slabo topiv u eteru, higroskopan i ima dobru otpornost na mehanički i toplinski udar. Uzorak i KBr se stavljaju u tarionik kako bi se homogenizirali, nakon čega se uzorak stavlja u nosač za prešu. Nosač za prešu sadrži dvije pločice od kojih svaka ima stranu sa crticama i mat stranu koja je okrenuta prema KBr tableti. Na to se dodaje duži cilindar na kraju kojeg je gumica. Nosač se stavlja u prešu na 200 bara na vrijeme od 45 sekundi. Nakon prešanja KBr tableta se oprezno vadi iz nosača za prešu i stavlja u uložak za snimanje KBr tableta te je tada spremna za snimanje na FTIR-u. Prije svakog snimanja potrebno je snimiti pozadinsku vrijednost (eng. *background*).

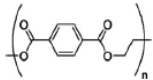





Za snimanje je korišten *Bruker* spektrometar model *Tensor 27* (slika 16.) čiji raspon spektra svjetlosnog odašiljača iznosi $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ sa standardnim KBr uređajem za razdvajanje snopa i ATR kristalom, a spektralni su rezultati obrađivani u software-u *Opus version 6.5 Bruker*.



Slika 16. *Tensor 27* spektrometar za snimanje FTIR spektra pripremljen za snimanje u ATR-u

3.4.2. Usporedba snimljenih spektara s literaturom

S obzirom na nedostatak baze podataka rezultati snimanja na FTIR-u u obliku spektara fizički su analizirani usporedbom s literaturom (slika 17. i 18.). Za sada za snimanja mikroplastike na FTIR-u ne postoji univerzalna baza podataka trošenih polimera što dovodi do poteškoća pri istraživanju diljem svijeta i pri usporedbi rezultata. Istraživači svoje rezultate dijele i uspoređuju kroz znanstvene radove, ali u dostupnoj literaturi i nekim bazama podatci se vrlo često odnose na nedegradirane uzorke plastike dok uzorci u prirodi nisu idealni već trošeni, a baza podataka za takvu vrstu polimera ne postoji i vrpce se nikada idealno ne poklapaju. U ovom diplomskom radu napravljena je usporedba rezultata s literaturom Jung et al., 2017 i Mitchell et al., 2013 gdje svaki tip mikroplastike ima svoje specifične vrpce koje se poklapaju sa vrpcama definiranim u navedenim radovima.

Polimer	Kemijska struktura	Valni broj (cm ⁻¹)	Vibracija	Referenca
Polietilen tereftalat (PET)		1713	C=O rastezanje	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
		1241	C-O rastezanje	
		1094	C-O rastezanje simetrična	
		720	deformacija C-H	
Polietilen visoke gustoće (HDPE)		2915	C-H rastezanje	Asensio et al., 2009; Noda et al., 2007; Nishikida and Coates, 2003
		2845	C-H rastezanje	
		1472	CH ₂ savijanje	
		1462	CH ₂ savijanje	
		730	CH ₂ njihanje	
		717	CH ₂ njihanje	
Polivinil klorid (PVC)		1427	CH ₂ savijanje	Beltran and Marcilla, 1997; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
		1331	CH savijanje	
		1255	CH savijanje	
		1099	C-C rastezanje	
		966	CH ₂ njihanje	
		616	C-Cl rastezanje	
		616	C-Cl rastezanje	
Polietilen niske gustoće (LDPE)		2915	C-H rastezanje	Asensio et al., 2009; Noda et al., 2007; Nishikida and Coates, 2003
		2845	C-H rastezanje	
		1467	CH ₂ savijanje	
		1462	CH ₂ savijanje	
		1377	CH ₃ savijanje	
		730	CH ₂ njihanje	
		717	CH ₂ njihanje	
		717	CH ₂ njihanje	
Polipropilen (PP)		2950	C-H rastezanje	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
		2915	C-H rastezanje	
		2838	C-H rastezanje	
		1455	CH ₂ savijanje	
		1377	CH ₃ savijanje	
		1166	CH savijanje, CH ₃ njihanje	
		997	C-C rastezanje	
		997	CH ₃ njihanje, CH ₃ savijanje	
		997	CH savijanje	
		972	CH ₃ njihanje, C-C rastezanje	
		840	CH ₂ njihanje, C-CH ₃ rastezanje	
		808	CH ₂ njihanje, C-C rastezanje, C-CH rastezanje	
		808	CH ₂ njihanje, C-C rastezanje, C-CH rastezanje	
Polistiren (PS)		3024	Aromatsko C-H i	Asensio et al., 2009; Verleye et al., 2001; Noda et al., 2007
		2847	C-H rastezanje	
		1601	Rastezanje aromatskog prstena	
		1492	Rastezanje aromatskog prstena	
		1451	CH ₂ savijanje	
		1027	Aromatsko CH savijanje	
		694	Aromatsko CH savijanje izvan ravnine	
		537	Savijanje aromatskog prstena izvan ravnine	
		537	Savijanje aromatskog prstena izvan ravnine	

Slika 17. Prikaz važnih vibracija molekula za najčešće plastike (Prilagodeno prema Jung et al., 2017)

Polimer	Glavne IR apsorpcijske vrpce (cm ⁻¹)
Polistiren	3025 (C-H) istezanje 2921 & 2854 (CH ₂) asimetrično & simetrično istezanje 1602 istezanje prstena 1449 (C = C) prsten 905 (C = CH) 745 & 696 (C-H) savijanje aromatičnog prstena
Celulozni acetat	2977 & 2932 (CH ₂) asimetrično & simetrično istezanje 2951 & 2880 (CH ₂) asimetrično & simetrično istezanje 1740 (C = O) 1367 (CH ₃) savijanje 1032 (C-O) istezanje
Celulozni nitrat	2925 & 2854 (CH ₂) asimetrično & simetrično istezanje 1721 (C = O) 1647 & 1274 (NO ₂) asimetrično & simetrično istezanje 1155 asimetrično istezanje prstena 1065 (C-O) istezanje 830 (N-O) istezanje 749 (N-O) savijanje
Polikarbonat	2969 & 2869 (CH ₂) asimetrično & simetrično istezanje 2925 & 2854 (CH ₂) asimetrično & simetrično istezanje 1770 (C = O) 1594 & 1605 duplikati, istezanje aromatičnog prstena 1081, 1015 & 830 (1,4 disupstituirani aromatični prsten)
Umjetna guma	3350 _{sirok} (OH) sugerira degradaciju 2943 & 2854 (CH ₂) asimetrično & simetrično istezanje 2917 (CH ₂) asimetrično istezanje 1714 (C = O) sugerira degradaciju 1620 (C = C) istezanje 1442 & 1375 (CH ₂) asimetrično & simetrično savijanje 1069 _{slab} sugerira degradaciju 2925 (CH ₂) istezanje
Polivinil klorid	2861 _{vrh} (C-H) istezanje (ftalatni plastifikator) 1720 (C = O) ftalatni plastifikator 1579 and 1602 duplikati (ftalatni plastifikator) 1427 (CH ₂) savijanje 1255 (C-H) savijanje 961(C-C) istezanje 693 (C-Cl) istezanje

Slika 18. Prikaz važnih vibracija molekula za najčešće plastike (Prilagodeno prema Mitchell et al., 2013)

4. Rezultati

4.1. Morfologija i fizikalne karakteristike mikroplastike

Ukupno 48 čestica lake frakcije veće od 1 mm opisane su na temelju brojnosti čestica, oblika, boje i veličine. Mikroplastične čestice lake frakcije veće od 1 mm prikazane su na slikama 19, 21, 23 i 25. Čestice lake frakcije manje od 63 μm također su opisane na temelju brojnosti čestica, oblika, boje i veličine, a prikazane su na slikama 20, 22, 24 i 26.

Brojnost mikroplastike:

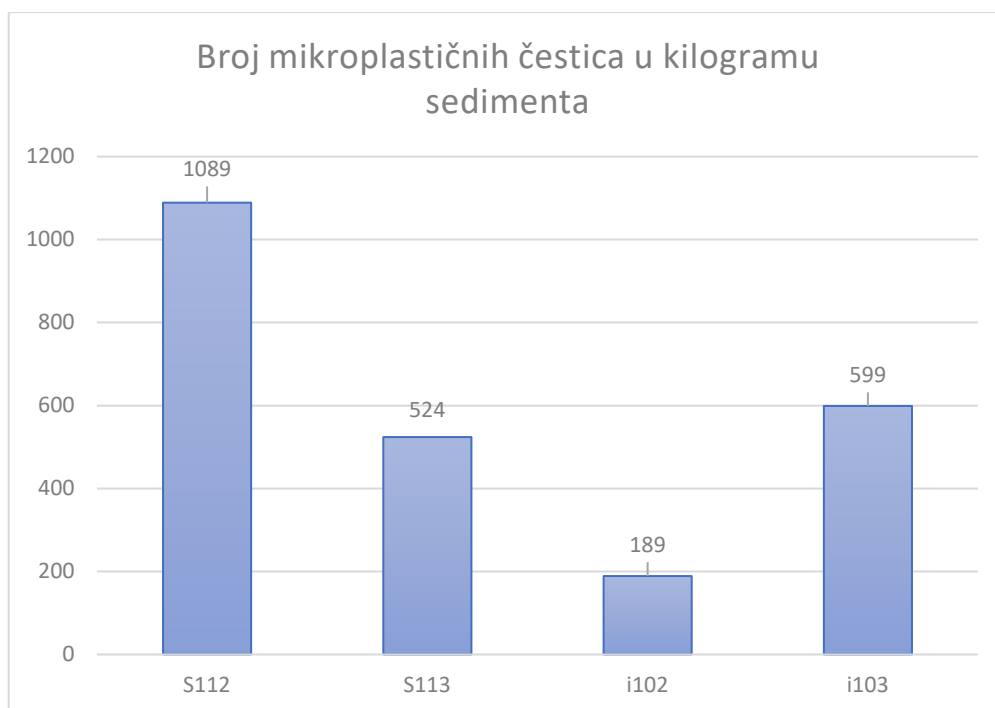
Brojčano stanje po jezgrama lake frakcije veće od 1 mm prikazano je u Tablici 7. Vidljivo je da najviše čestica ima u jezgri S112, zatim u jezgri i103, pa jezgri S113, a najmanje čestica ima u jezgri i102. Osim raspodjele broja čestica mikroplastike po jezgrama, brojčano stanje opisano je i kao broj čestica mikroplastike po masi sedimenta, točnije broj čestica mikroplastike po gramima uzorka površinskog centimetra sedimenta za laku frakciju veću od 1 mm. U jezgri S112 nalazi se 25 čestica u 22,95 g što je približno jednako 1089 čestica po kilogramu sedimenta. U jezgri S113 nalaze se 4 čestice u 7,63 grama što je približno jednako 524 čestice po kilogramu sedimenta. U jezgri i102 nalaze se 3 čestice u 15,90 grama što je približno jednako 189 čestica po kilogramu sedimenta. U jezgri i103 nalazi se 16 čestica u 26,69 grama što je približno jednako 599 čestica po kilogramu sedimenta (Tablica 8.)

U lakoj frakciji manjoj od 63 μm čestice su presitnih dimenzija i u uzorcima ih ima puno te ih nije moguće prebrojati. Ono što je vidljivo je da brojčano najviše čestica ima u jezgri i102, zatim u jezgri S113, pa jezgri S112, a najmanje čestica je vidljivo u jezgri i103.

Tablica 7. Broj mikroplastičnih čestica u jezgrama lake frakcije veće od 1 mm



Tablica 8. Broj mikroplastičnih čestica u kilogramu sedimenta u jezgrama lake frakcije veće od 1 mm

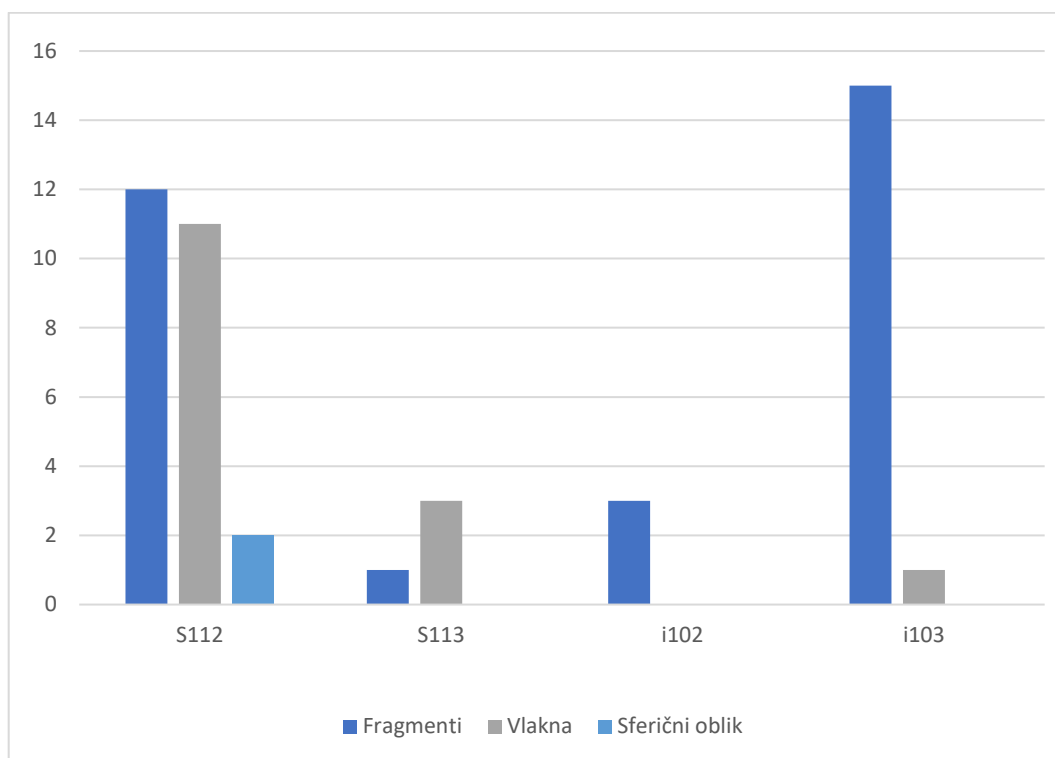


Oblik mikroplastike:

Na temelju oblika mikroplastične čestice u lakoj frakciji većoj od 1 mm podijeljene su u tri skupine; fragmente, čestice sferičnog oblika i vlakna. Fragmenti broje 31 česticu, 2 čestice su sferičnog oblika, a 15 čestica su vlakna što bi značilo da je zastupljenost fragmenata u lakoj frakciji većoj od 1 mm 64,6 %, vlakana 31,3 %, a sferičnih čestica 4,1%. Raspodjela mikroplastike na temelju oblika po jezgrama vidljiva je u Tablici 9. Fragmenti su većinom izduženi i nepravilni oblici s hrapavim površinama i oštrim rubovima, a manji dio čestica fragmenata ima glatku površinu bez oštih rubova i izbočenja. Čestice sferičnog oblika imaju rupičastu teksturu, dok su vlakna većinom jednake debljine i jednake duljine.

Na temelju oblika mikroplastične čestice u lakoj frakciji manjoj od 63 μm podijeljene su na fragmente i vlakna. Fragmenti su općenito nepravilnog oblika, no primjećuje se i dosta čestica koje imaju ovalni oblik. Vlakna su približno jednake duljine i debljine.

Tablica 9. Raspodjela mikroplastike na temelju oblika po jezgrama u lakoj frakciji većoj od 1 mm



Boja mikroplastike:

Što se tiče boje mikroplastičnih čestica lake frakcije veće od 1 mm fragmenti su dominantno bili sive boje, vlakna su većinom svijetla; bijele i žute boje, dok su sferične čestice smeđe boje.

Što se tiče boje u lakoj frakciji manjoj od 63 μm , fragmenti su tamno obojeni, dominantno sive do crne boje, a vlakna su obojena i svijetlo (bijela do prozirna) i tamno (crna do siva).

Veličina čestica mikroplastike:

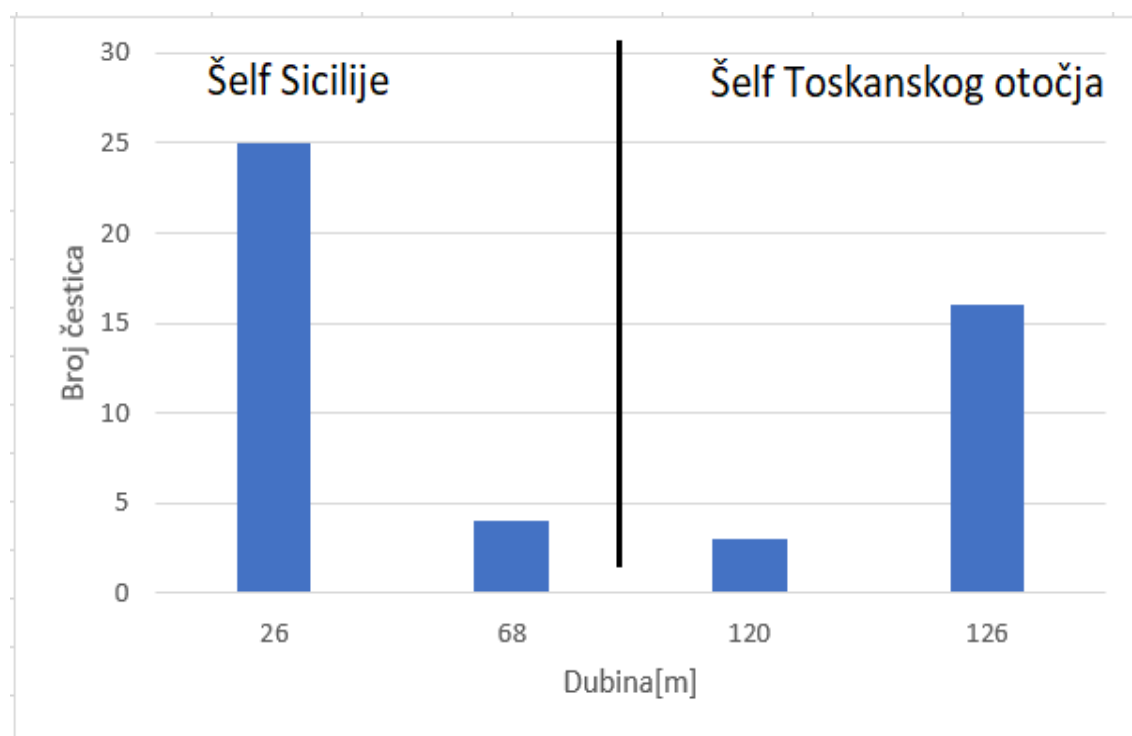
S obzirom na veličinu mikroplastičnih čestica najčešće dimenzije tih čestica u lakoj frakciji većoj od 1 mm bile od 1,5 mm do 3 mm, s izuzetkom dvije čestice dimenzija 5,98 mm x 4,31 mm i 7,00 mm x 2,48 mm.

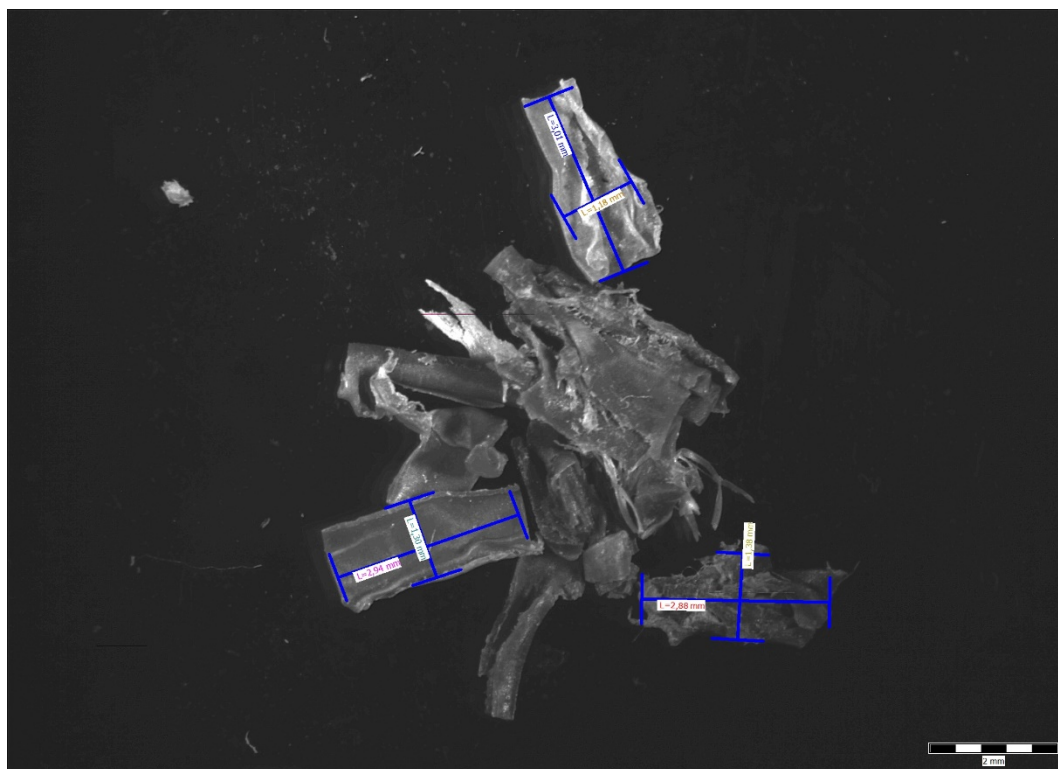
S obzirom na veličinu mikroplastičnih čestica sve čestice su manje od 63 μm a zbog presitnih dimenzija nije ih bilo moguće precizno izmjeriti.

Povezanost lokacije uzorkovanja, dubine i broja mikroplastičnih čestica:

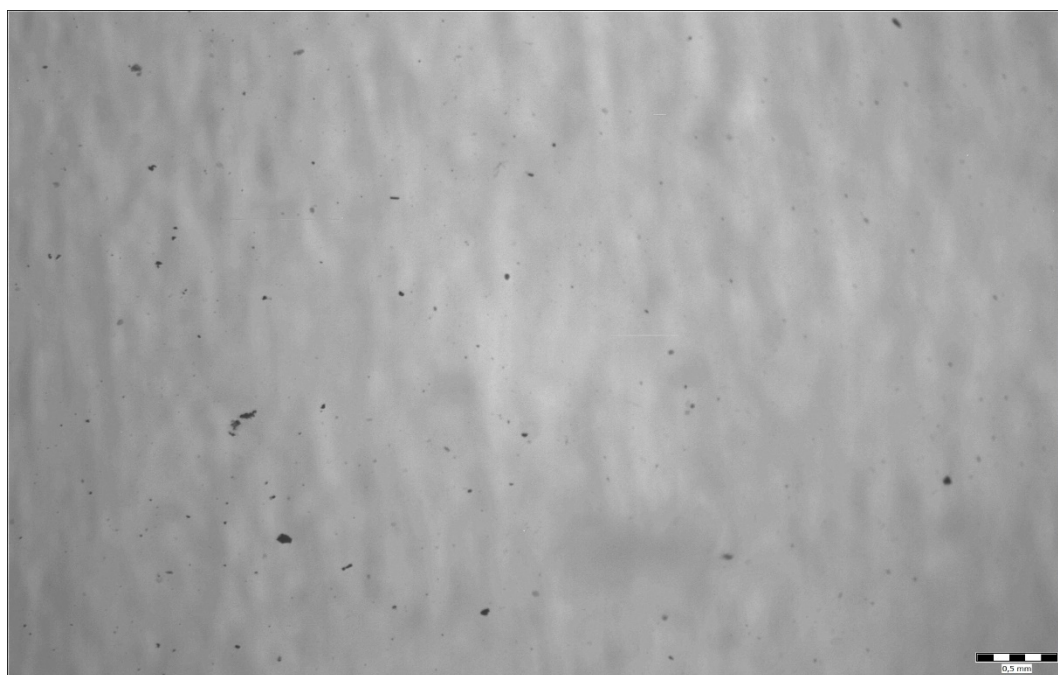
Napravljen je i prikaz odnosa s obzirom na lokacije sakupljanja sedimenta, dubinu i broj čestica mikroplastike u lakoj frakciji većoj od 1 mm (Tablica 10.). Primjećuje se da je veći broj čestica mikroplastike detektiran u području šelfa Sicilije (29), a manji broj u području šelfa Toskanskog otočja (19). Isto tako najveći broj pojedinačnih čestica mikroplastike (25) pronađen je na šelfu Sicilije na dubini od 26 metara, dok je najmanji broj pojedinačnih čestica (3) pronađen na šelfu Toskanskog otočja na dubini od 120 metara.

Tablica 10. Prikaz odnosa s obzirom na lokacije sakupljanja sedimenta, dubinu i broj čestica mikroplastike u lakoj frakciji većoj od 1 mm

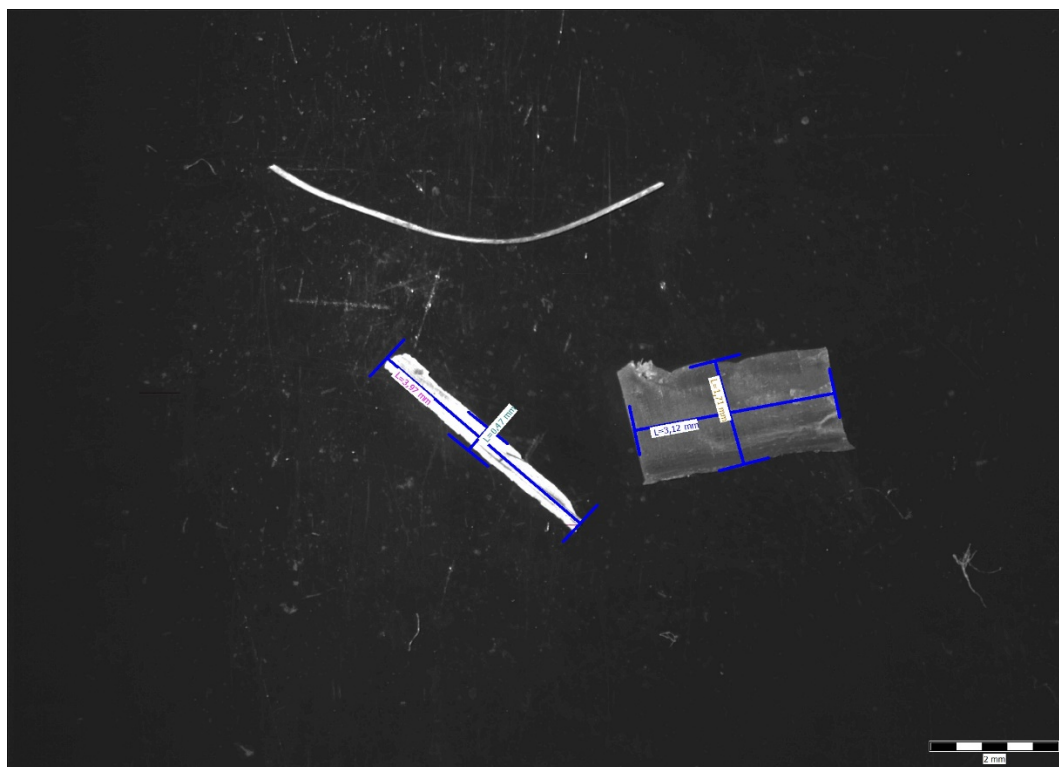




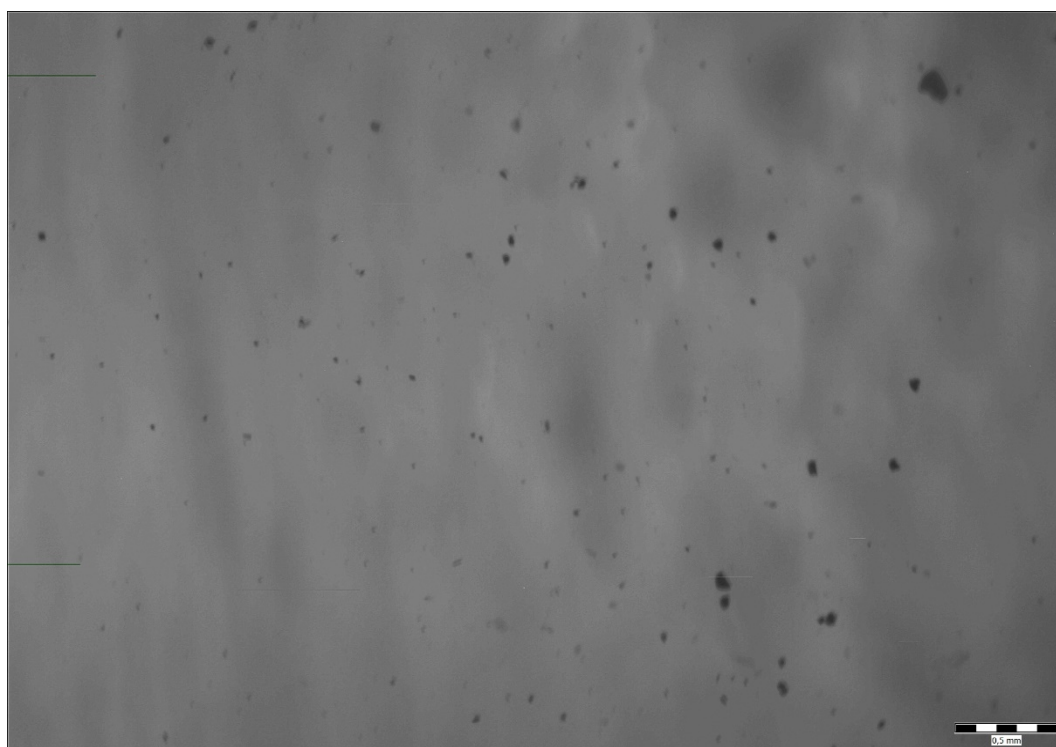
Slika 19. Uzorak jezgre S112, frakcija veća od 1 mm, gustoće manje od 1,65 g/cm³



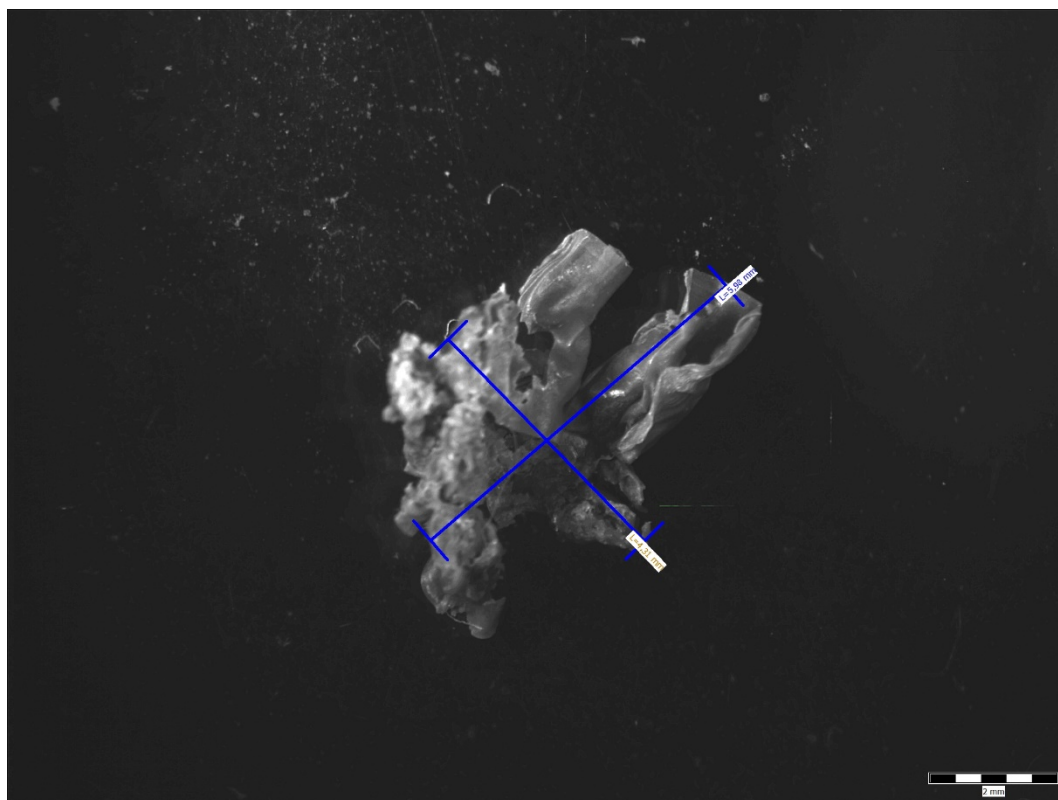
Slika 20. Uzorak jezgre S112, frakcija manja od 63 μm, gustoće manje od 1,65 g/cm³



Slika 21. Uzorak jezgre S113, frakcija veća od 1 mm, gustoće manje od 1,65 g/cm³



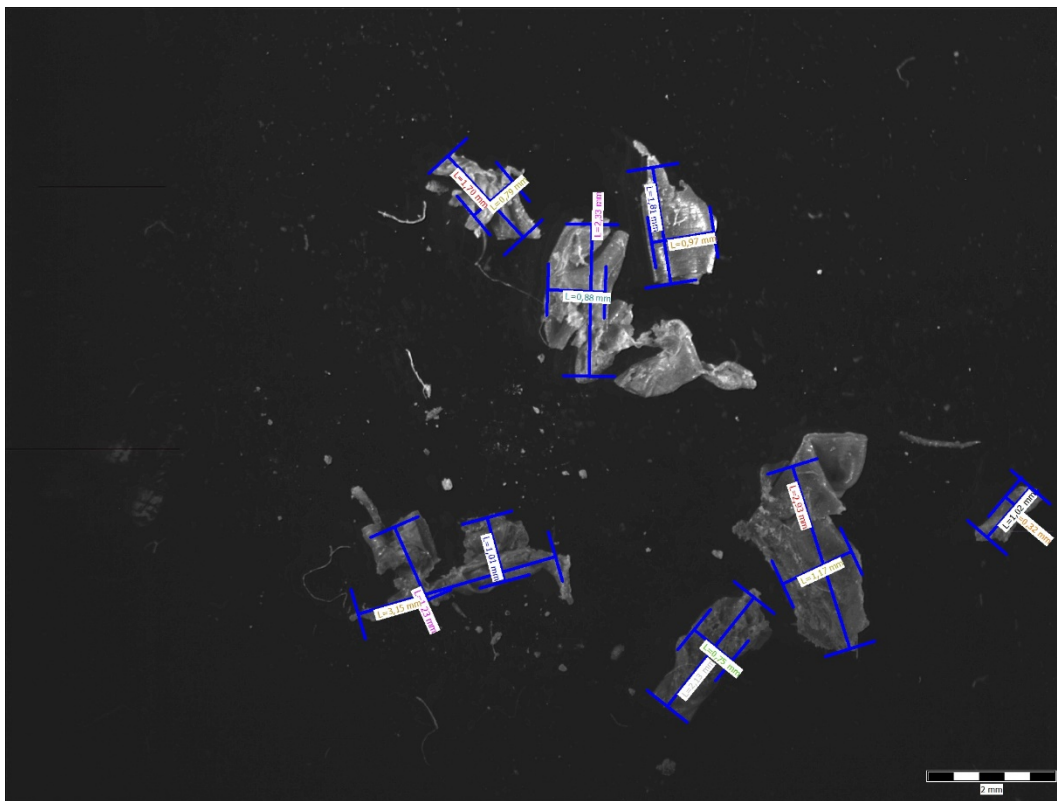
Slika 22. Uzorak jezgre S113, frakcija manja od 63 μm, gustoće manje od 1,65 g/cm³



Slika 23. Uzorak jezgre i102, frakcija veća od 1 mm, gustoće manje od 1,65 g/cm³



Slika 24. Uzorak jezgre i102, frakcija manja od 63 μm, gustoće manje od 1,65 g/cm³



Slika 25. Uzorak jezgre i103, frakcija veća od 1 mm, gustoće manje od 1,65 g/cm³



Slika 26. Uzorak jezgre i103, frakcija manja od 63 μm, gustoće manje od 1,65 g/cm³

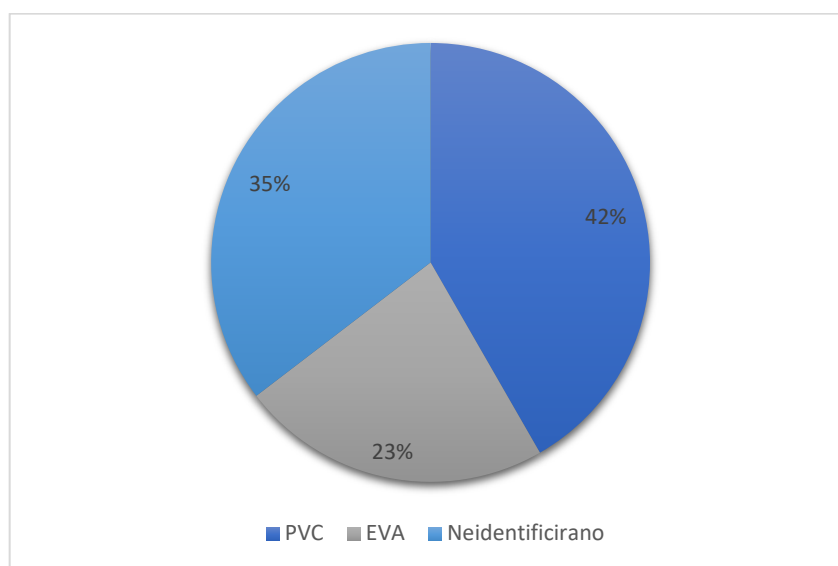
4.2. Identifikacija vrste polimera

Na svih 48 čestica iz lake frakcije veće od 1 mm provedena je analiza FTIR-om u ATR modu. Rezultati snimanja pokazuju da 20 čestica pripada polivinil kloridu, a 11 čestica etilen-vinil acetatu dok je 17 čestica neidentificirano (Tablica 11.). Snimanjem čestica dobivene su karakteristične vrpce na temelju čega je zaključeno da se radi o etilen-vinil acetatu (EVA) i polivinil kloridu (PVC).

Tablica 11. Prikaz kemijskog sastava mikroplastike kod čestica većih od 1 mm

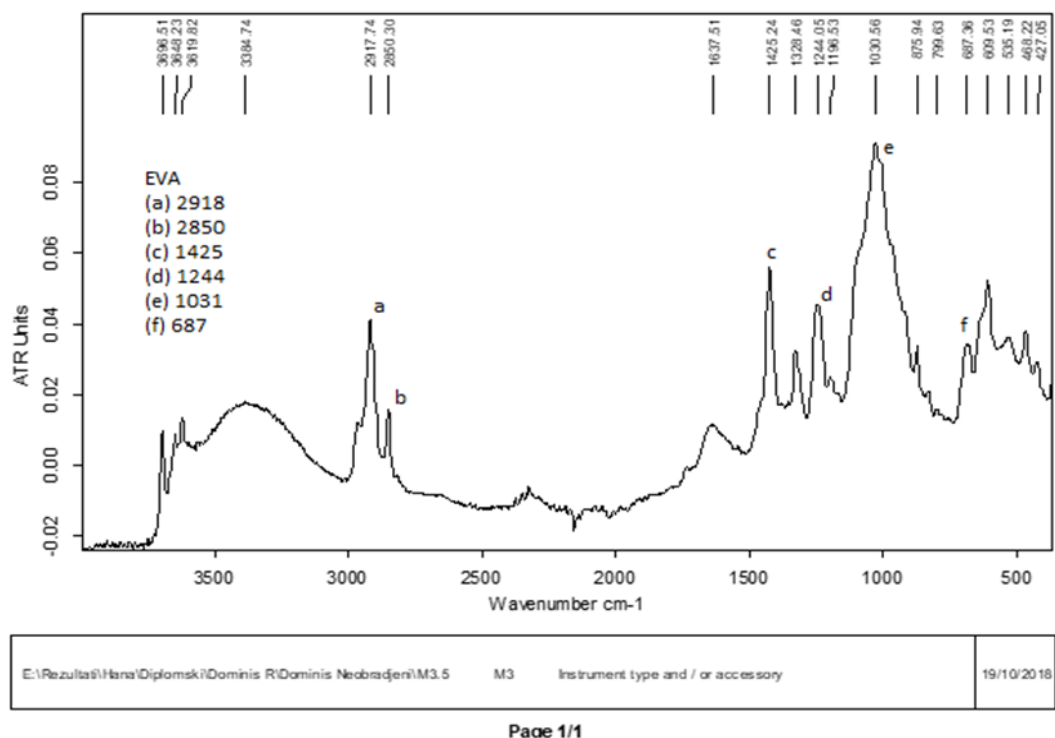
Oznaka jezgre	Broj čestica	PVC	EVA	Neidentificirano
S112	25	8	4	13
113	4	1	0	3
i102	3	3	0	0
i103	16	8	7	1

Čestice koje su okarakterizirane kao PVC i EVA su fragmenti, dok vlakna i sferične čestice spadaju u skupinu neidentificirane vrste polimera. Zastupljenost PVC-a u lakoj frakciji većoj od 1 mm je 41,7%, EVA 22,9%, a neidentificiranih mikroplastičnih čestica 35,4% (slika 27.).



Slika 27. Zastupljenost kemijskog sastava mikroplastike u frakciji većoj od 1 mm

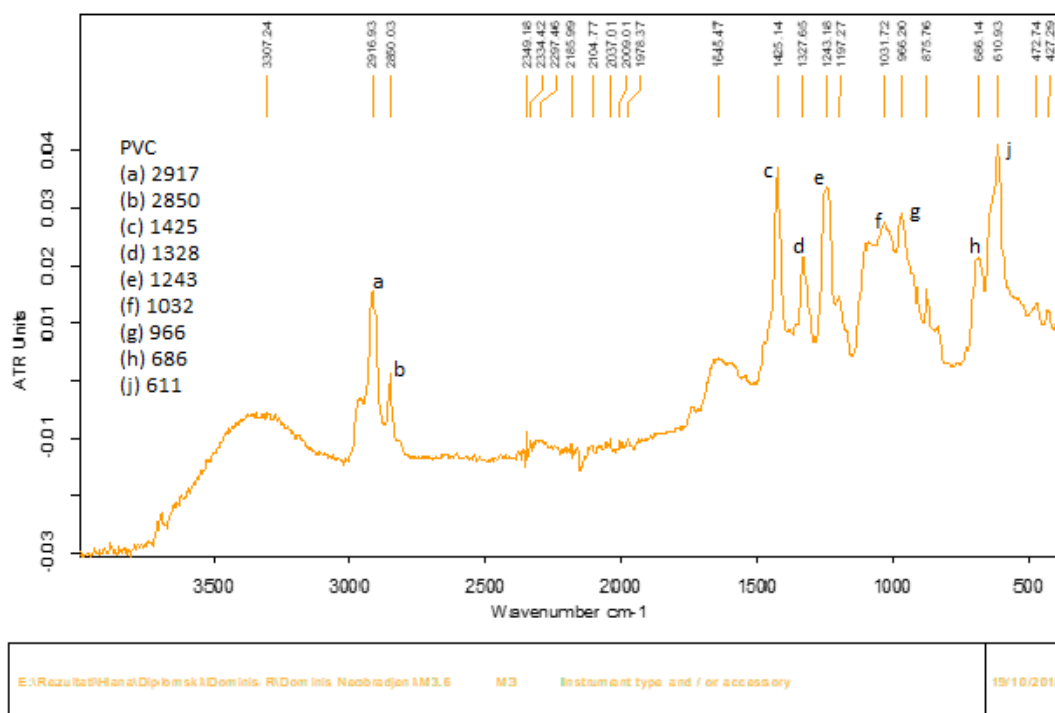
Na slikama 28. i 29. prikazani su reprezentativni spektri etilen-vinil acetata i polivinil klorida dobiveni metodom direktnog ATR snimanja čestica lake frakcije većih od 1 mm.



Slika 28. FTIR - ATR spektar etilen-vinil acetata

Tablica 12. Prikaz karakterističnih vrpci za EVA

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
2917,74	C – H rastezanje
2850,30	C – H rastezanje
1425,24	CH ₂ savijanje, CH ₃ savijanje
1244,05	C(=O)O rastezanje
1030,56	C – O rastezanje
687,36	C – C rastezanje



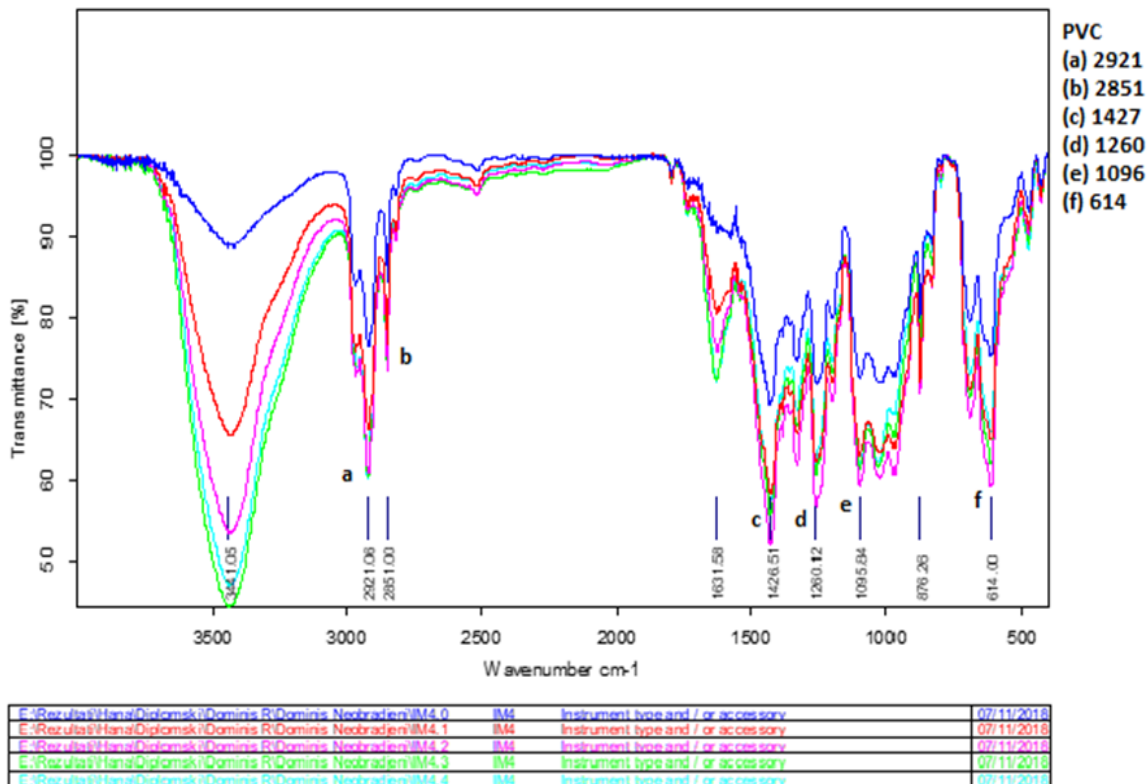
Page 1/1

Slika 29. FTIR - ATR spektar polivinil klorida

Tablica 13. Prikaz karakterističnih vrpci za PVC

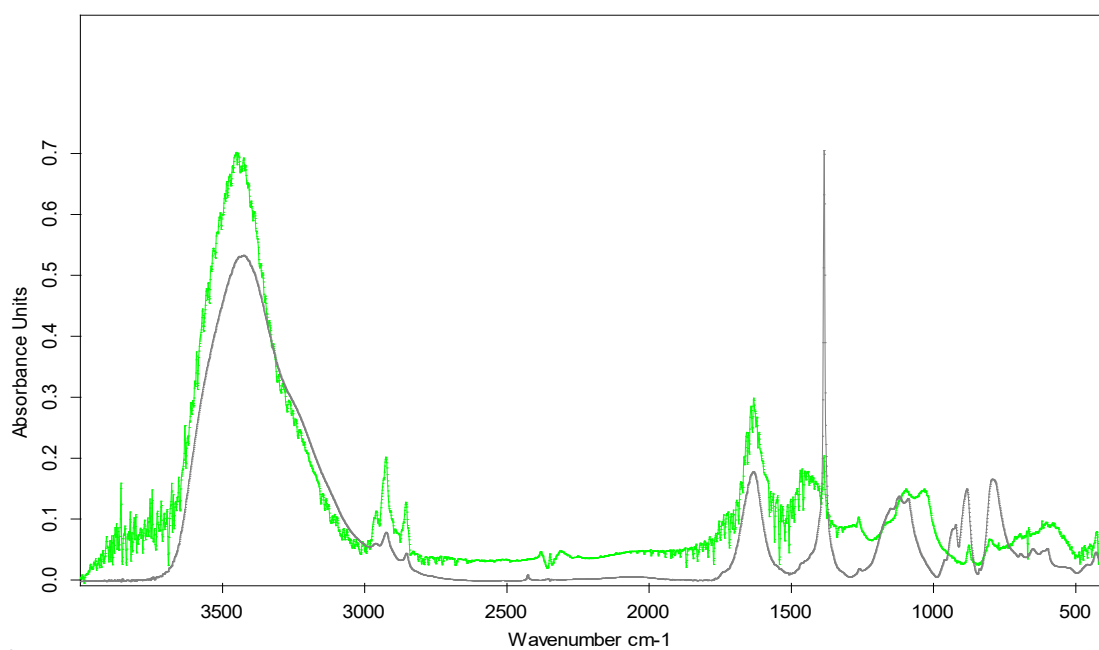
Valni broj / cm ⁻¹	Vibracija
2916,93	CH ₂ rastezanje
2850,03	C – H rastezanje
1425,14	CH ₂ savijanje
1327,65	CH savijanje
1243,18	CH savijanje
1031,72	C – C rastezanje
966,20	C – C rastezanje
686,14	C – Cl rastezanje
610,93	C – Cl rastezanje

Na slici 30. prikazan je spektar uzorka jezgre i102 lake frakcije veće od 1 mm snimljen u obliku KBr tablete. Vidljivo je da u jezgri i102 sve čestice pripadaju PVC-u i to pokazuje i ovaj spektar snimljen kao KBr tableta kao i spektar snimljen u ATR modu.



Slika 30. FTIR - KBr spektar polivinil klorida spektar uzorka jezgre i102 lake frakcije veće od 1 mm

Svi uzorci lake frakcije od 1 mm do 63 μm snimljeni su u obliku KBr tableta. Kod analiziranih spektara utvrđeno je da se gotovo sve vrpce preklapaju s vrpčama KBr-a kojeg smo imali snimljenog u internoj bazi podataka te nije detektirana nijedna vrsta plastike već su vidljive samo vrpce KBr-a. Na slici 31. kao reprezentativni primjer prikazano je preklapanje vrpca uzorka jezgre S112 lake frakcije od 1 mm do 63 μm (sivi graf) s vrpčama KBr-a (zeleni graf).

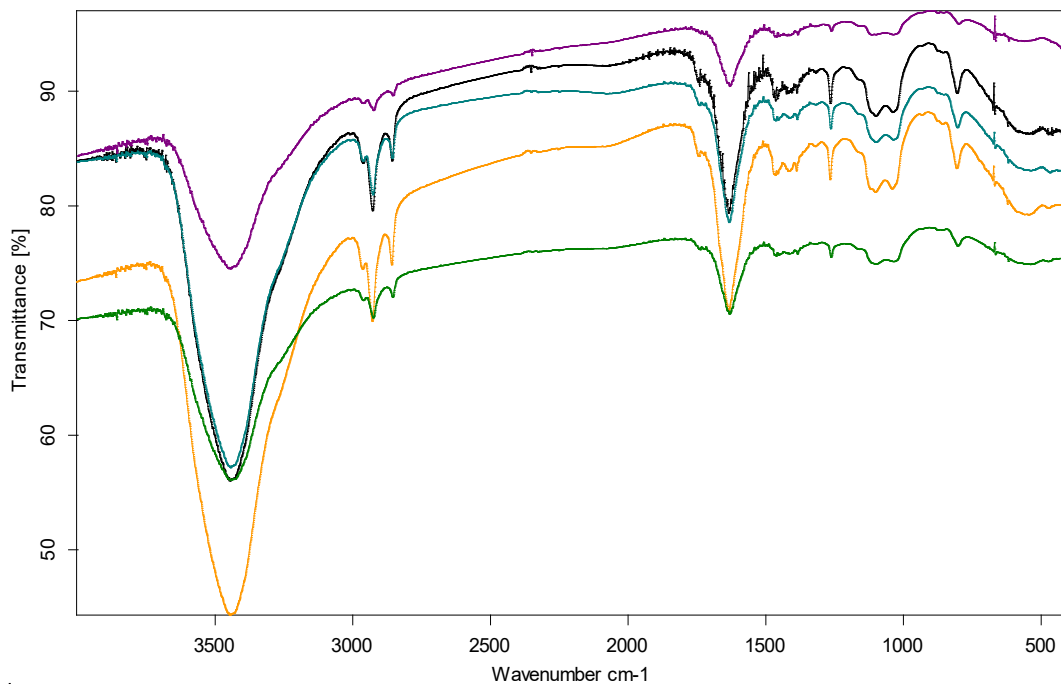


E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis radni\interni 3.1	interni 3	Instrument type and / or accessory	11/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Feljal\KBr prazni2.0	Prazna KBr	Instrument type and / or accessory	31/08/2018

Page 1/1

Slika 31. FTIR – KBr spektar uzorka jezgre S112 lake frakcije od 1 mm do 63 μm (sivo) preklapljen s KBr-om (zeleno)

Svi uzorci lake frakcije manje od 63 μm snimljeni su također metodom KBr tableta. U spektrima uzoraka sve 4 jezgre nije detektirana nijedna vrsta plastike već su vidljive samo vrpce KBr-a, a jedan takav graf uzorka jezgre i103 lake frakcije manje od 63 μm je vidljiv na slici 32.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\D9.0	D9	Instrument type and / or accessory	11/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\D9.1	D9	Instrument type and / or accessory	11/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\D9.2	D9	Instrument type and / or accessory	11/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\D9.3	D9	Instrument type and / or accessory	11/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\D9.4	D9	Instrument type and / or accessory	11/10/2018

Page 1/1

Slika 32. FTIR – KBr spektar uzorka jezgre i103 lake frakcije manje od 63 μm

5. Rasprava

Brojnost mikroplastike i procjena zagađenja šelfa:

U ovom radu brojčano stanje mikroplastike opisano je kao broj čestica mikroplastike po masi sedimenta, točnije broj čestica po gramima uzorka površinskog centimetra sedimenta. Ovakav prikaz bio je moguć samo za čestice lake frakcije veće od 1 mm jer su čestice u lakoj frakciji manjoj od 63 μm presitnih dimenzija i u uzorcima ih ima puno te ih nije bilo moguće prebrojati. U jezgri S112 nalazi se 25 čestica u 22,95 g što je približno jednako 1089 čestica po kilogramu sedimenta. U jezgri S113 nalaze se 4 čestice u 7,63 grama što je približno jednako 524 čestice po kilogramu sedimenta. U jezgri i102 nalaze se 3 čestice u 15,90 grama što je približno jednako 189 čestica po kilogramu sedimenta. U jezgri i103 nalazi se 16 čestica u 26,69 grama što je približno jednako 599 čestica po kilogramu sedimenta. U usporedbi s uzorcima sedimenta plaže na jugoistočnoj obali Sicilije (Lots et al., 2017) gdje je nađeno 160 čestica po kilogramu sedimenta, u analiziranim jezgrama sa šelfa južne obale Sicilije nalazimo 1089 i 524 čestice po kilogramu sedimenta te možemo zaključiti kako je zagađenje na šelfu u ovom slučaju veće nego u sedimentu plaže. Prilikom usporedbe s uzorcima sedimenta iz plitkog obalnog okruženja južne Toskane (Cannas et al., 2017) broj čestica mikroplastike po kilogramu sedimenta je u rasponu od 42 do 1069, dok u analiziranim jezgrama šelfa Toskanskog otočja nalazimo raspon od 189 do 599 čestica po kilogramu sedimenta, po čemu se može zaključiti ukoliko usporedimo srednje vrijednosti da je zagađenje na šelfu manje nego u plitko obalnom području. Ukoliko usporedimo sedimente šelfa Belgijske obale gdje su nađene 92 čestice po kilogramu sedimenta (Claessens et al., 2011), sedimente Španjolskog šelfa gdje je broj čestica mikroplastike po kilogramu sedimenta od 46 do 280 (Filgueiras et al., 2019), te sedimente Norveškog šelfa gdje se nalazi 39 do 3400 čestica po kilogramu sedimenta (Knutesen et al., 2020) može se zaključiti da je Talijanski šelf zagađeniji od Belgijskog i Španjolskog, a manje zagađen od šelfa Norveške. Važno je napomenuti kako se brojevi čestica po kilogramu razlikuju ovisno o lokaciji uzrokovanja, dubini i načinu uzorkovanja. Prema istraživanju o mikroplastičnim česticama u morskim sedimentima za okruženje šelfa utvrđeno je kako je najmanje zagađeno od svih ostalih sedimentnih okruženja, te da je raspon prosječnih vrijednosti za broj čestica u kg sedimenta od 1,7 do 421 (Harris, 2020). Uzevši to u obzir, može se reći kako je broj čestica po kilogramu sedimenta analiziranih jezgri Talijanskog šelfa veći od prosječenih vrijednosti

(s izuzetkom jezgre i102), a time i da je zagađenje veće. Također, zaključuje se kako je zagađenje veće na šelfu Sicilije (~807 čestica/kg) nego šelfu Toskanskog otočja (~394 čestica/kg). Zbog malog broja jezgri nije moguće utvrditi značajnu korelaciju između dubine i broja čestica mikroplastike.

Oblik mikroplastike:

Općenito, izdvojene su tri skupine mikroplastike na temelju oblika; fragmenti, čestice sferičnog oblika i vlakna. Fragmenti su većinom izduženi i nepravilni oblici s hrapavim površinama i oštrim rubovima, a manji dio čestica fragmenata ima glatku površinu bez oštih rubova i izbočenja. Čestice sferičnog oblika imaju rupičastu teksturu, dok su vlakna većinom približno jednake debljine i približno jednake duljine. Degradaciju površine čestica uzrokuju biološka razgradnja, fotodegradacija, kemijsko trošenje ili fizikalne sile (djelovanje valova, vjetar). To može uzrokovati vidljive pukotine na površini plastike, stvarajući veliku raznolikost oblika čestica. Oštri rubovi fragmenata mogu ukazivati na nedavni ulazak u more ili na nedavnu fragmentaciju većih dijelova plastike, dok su glatki rubovi i površine često povezani sa starijim fragmentima koji su kontinuirano polirani drugim česticama ili sedimentom (Hidalgo-Ruz et al., 2012) čime se zaključuje kako je većina čestica nedavno dospjela u sediment. Drugi zaključak koji se može donijeti je da su čestice potonule relativno brzo u mirnom okolišu i tu više nisu doživljavale promjene. Tekstura površine mikroplastike može utjecati na koncentracije apsorbiranih kemikalija. Apsorpcija onečišćivača na plastiku se povećavaju kako se povećava nepravilna površina čestice (Hidalgo-Ruz et al., 2012) te se može zaključiti kako postoji mogućnost velike apsorpcije onečišćivača na fragmente koji su nađeni u jezgrama zbog njihovih nepravilnih površina. Vidljivo je da sferičnost čestica varira obrnuto od veličine čestica. Čestice veće od 1 mm su nepravilnih oblika, dok su čestice manje od 63 µm bile pravilnije i okruglije.

Boja mikroplastike:

Mikroplastični fragmenti su bili sivo do crno obojeni, dok su vlakna većinom svijetlo obojena; bijele i žute boje, a u manjoj količini i tamno obojena, a sferične čestice su smeđe boje. Zaključuje se da čestice prema boji odgovaraju česticama mikroplastike, jer u skladu s istraživanjem Hidalgo-Ruz et al. (2012) najčešće boje mikroplastike su bijela ili srodne (npr. prozirna, žuta, krem), a zatim crvena, narančasta, plava, crna, siva, smeđa, zelena, ružičasta.

Veličina čestica:

U ovom radu je korištena klasifikacija prema kojoj je mikroplastika definirana kao plastične čestice manje od 5 mm (Arthur et al., 2009). Tijekom istraživanja analizirane su 3 frakcije sedimenta, frakcija veća od 1 mm, frakcija od 1 mm do 63 μm i frakcija manja od 63 μm . Pomoću metode separacije na temelju gustoće u svim frakcijama pronađena je mikroplastika što dokazuje različite veličine čestica mikroplastike. U frakciji većoj od 1 mm najčešće veličine čestica su bile od 1,5 mm do 3 mm, s izuzetkom dvije čestice većih od 5 mm koje pripadaju mezoplastici. Može se zaključiti da se mikroplastika javlja u rasponima veličina koji su slične su planktonu i sedimentima koji čine bazu prehrambenog lanca, a to povećava potencijal za gutanje mikroplastike raznih organizama. Zbog malih dimenzija mikroplastičnih čestica one su dostupne organizmima, no potencijalnu opasnost predstavlja i broj tih sitnih čestica, jer ukoliko imamo 50 manjih čestica sediment je opterećeniji nego s jednom velikom česticom i time se povećava vjerojatnost konzumiranja čestica od strane organizama. S obzirom da su analizirani sedimenti šelfa s morskog dna plastična kontaminacija zahvaća stanište bentosa. Organizmi bentosa su organizmi koji se hrane iz suspenzije, filtriraju vodu ili se pak hrane podlogom, a na taj način unose i čestice mikroplastike koja do sedimenta tone u vodenom stupcu. Primjeri takvih ugroženih organizama bentosa su crvi, školjkaši, puževi, morski krastavci. Čestice mikroplastike se ne probavljaju nakon gutanja, jer ne postoje dostupni enzimski putevi za razgradnju sintetičkih polimera. Umjesto toga, one se akumuliraju u tkivima te konzumacija takvog kontaminiranog plijena olakšava prienos mikroplastike na višu trofičku razinu (Coyle et al., 2020). Također, još jedan problem vezan uz sitne čestice mikroplastike koji se javlja je problem pri istraživanju takvih čestica. Ukoliko pretpostavimo da u sedimentu imamo 50 čestica najveće gustoće plastike ($1,65 \text{ g/cm}^3$) dimenzija manjih od 63 μm dobijemo projekciju da je masa tih 50 čestica svega $1,08 \times 10^{-5} \text{ g}$ što je izuzetno mala masa koju pogodnim metodama možemo izdvojiti, i tu se pojavljuje problem detekcije vrste polimera jer su tako male mase problem prilikom analize na instrumentima.

Vrsta polimera:

Plastika je sintetički polimer izrađen od niza kemijskih spojeva s različitim karakteristikama, a kako bi se utvrdila vrsta polimera provedeno je snimanje na FTIR-u. Uzorci lake frakcije veće od 1 mm prvotno su snimljeni u ATR modu zbog većih čestica koje su se mogle

prenijeti do uređaja i snimiti. Primjećuje se nedostatak metode ATR, jer se može primijeniti samo kod takvih većih čestica. Snimljeno je ukupno 48 pojedinačnih čestica od kojih 20 čestica pripada polivinil kloridu, 10 čestica etilen-vinil acetatu, dok je 17 čestica ostalo neidentificirano po vrsti polimera (Tablica 11.). Zastupljenost PVC-a u lakoj frakciji većoj od 1 mm je 41,7%, EVA 22,9%, a neidentificiranih mikroplastičnih čestica 35,4% (slika 27.). U jezgri S112 koja se sastoji od 25 čestica, 8 čestica je detektirano kao PVC, 4 čestice kao EVA, a 13 ih je neidentificirano. U jezgri S113 koja se sastoji od 4 čestice, samo 1 čestica pripada PVC-u, a ostale 3 čestice su neidentificirane. U jezgri i102 koja se sastoji od 3 čestice sve pripadaju PVC-u. U jezgri i103 koja se sastoji od 16 čestica, 8 čestica pripada PVC-u, 7 čestica je detektirano kao EVA, a 1 čestica neidentificirana (Tablica 11.). Čestice koje su okarakterizirane kao PVC i EVA su fragmenti, dok vlakna i sferične čestice spadaju u skupinu neidentificirane vrste polimera. Snimanjem čestica dobivene su karakteristične vrpce na temelju čega je zaključeno da se radi o etilen-vinil acetatu (EVA) i polivinil kloridu (PVC) (slika 28. i 29.). Karakteristične vrpce za EVA su: $2917,74\text{ cm}^{-1}$, $2850,30\text{ cm}^{-1}$, $1425,24\text{ cm}^{-1}$, $1244,05\text{ cm}^{-1}$, $1030,56\text{ cm}^{-1}$, $687,36\text{ cm}^{-1}$ (Tablica 12.). Vrpce na $1637,51\text{ cm}^{-1}$ i $609,53\text{ cm}^{-1}$ nisu definirane. Ostale vrpce ukazuju da je riječ o etilen-vinil acetatu (Jung et al., 2017). Također je vidljiva vrpca na oko 1030 cm^{-1} koja je izričito karakteristična za EVA na kojoj dolazi do C - O istezanja (Jung et al., 2017). Karakteristične vrpce za PVC su: $2916,93\text{ cm}^{-1}$, $2850,03\text{ cm}^{-1}$, $1425,14\text{ cm}^{-1}$, $1327,65\text{ cm}^{-1}$, $1243,18\text{ cm}^{-1}$, $1031,72\text{ cm}^{-1}$, $966,20\text{ cm}^{-1}$, $686,14\text{ cm}^{-1}$, $610,93\text{ cm}^{-1}$ (Tablica 13.). Također na ovom spektru je izražena vrpca na $1645,47\text{ cm}^{-1}$ koja nije definirana. Ostale vrpce ukazuju da je riječ o polivinil kloridu (Jung et al., 2017; Mitchell et al., 2013). Vlakana i sferične čestice nisu bili detektirani vrstom polimera, jer se karakteristične vrpce ne poklapaju s literaturom da bi mogli sa sigurnošću reći o kojoj je vrsti plastike riječ. Svi dobiveni spektri identificirane mikroplastike snimljeni na ATR-u su prikazani u poglavlju Tabla 1, dok su svi neidentificiranih spektri uzoraka snimljeni na ATR-u prikazani u poglavlju Tabla 2. Uobičajeno je imati uzorke kojima nije moguće odrediti vrstu polimera (Hidalgo-Ruz et al., 2012), jer dolazi do niza degradacija plastike (Andrady, 2011). Također, uzorci lake frakcije veće od 1 mm snimljeni su i u obliku KBr tableta zbog provjere vjerodostojnosti rezultata i testiranja metode KBr tableta. Kod jezgre S112 broj čestica je bio veći nego kod ostalih jezgri i mogao se vizualno podijeliti na fragmente i vlakna što je i učinjeno pa je jedna KBr tableta snimljena samo s fragmentima, a druga samo s vlaknima. Kod KBr tablete snimljene

s vlaknima spektar ostaje neidentificiran (Tabla 3, slika 12.1.), no usporediv je s spektrima dobivenim ATR snimanjem (Tabla 2, slike 11.5 - 11-17.). Kod KBr tablete snimljene s fragmentima spektar potvrđuje već dobiveni rezultat na ATR snimanju i vidljive su karakteristične vrpce za obje vrste plastike, PVC i EVA (Tabla 3, slika 12.4.). Osim karakterističnih vrpca za PVC i EVA izražene su vrpce na $1630,54\text{ cm}^{-1}$, $1199,52\text{ cm}^{-1}$ i $876,55\text{ cm}^{-1}$ koje nisu definirane. Na spektru je vidljiva i vrpca $3439,72\text{ cm}^{-1}$ na kojoj dolazi do O-H istezanja što ukazuje na vjerojatno prisustvo vode u uzorku. Moguće da je KBr pri izradi tableta navukao vlagu, jer je hidrofilan. S obzirom da su valni brojevi PVC-a i EVA dosta slični, što je i očekivano, jer oboje pripadaju polimernom spektru, glavnu razliku za prepoznavanje etilen-vinil acetata čini izrazito karakteristična vrpca na oko 1030 cm^{-1} na kojoj dolazi do C – O istezanja. Slično tome isti primjer imamo i kod jezgre i103 gdje spektar potvrđuje već dobiveni rezultat u ATR modu snimanja i vidljive su karakteristične vrpce za obje vrste plastike PVC i EVA. (Tabla 3, slika 12.2.). Kao nedostatak ove metode vidljivo je da, ako u uzorku postoji više vrsta plastike, teško bi ih bilo determinirati da nisu prvo bili snimani ATR modom, jer se vrpce u polimernom spektru nalaze na sličnim pozicija i moguće da bi nam jedna vrsta plastike promakla. Kod jezgre i102 sve čestice pripadaju PVC-u i to pokazuje i spektar snimljen KBr tabletom (slika 30.). Slično tome i kod jezgre S113 snimljeni spektar pokazuje PVC u uzorku, iako je također vidljiva vrpca koja dokazuje vodu u uzorku (Tabla 3, slika 12.3.). Uzorci lake frakcije od 1 mm do $63\text{ }\mu\text{m}$ su samo snimljeni u obliku KBr tableta, jer su čestice toliko male da se ne mogu snimiti direktno na ATR-u. Metoda je korištena kako bi se provjerilo da li se KBr tablete mogu koristiti kao metoda u detekciji mikroplastike sitnijih čestica. Kod jezgri S112 (slika 31.), S113 (Tabla 4, slika 13.1.) i i103 (Tabla 4, slika 12.3.) gotovo sve vrpce se preklapaju s vrpcama KBr-a iz interne baze podataka i ne nalazi se poklapanje s nijednom vrstom plastike. Kod jezgre i102 velik broj vrpca uzorka se poklapa s vrpcama KBr-a, a dodatne vrpce nisu dovoljne za identifikaciju određene vrste plastike (Tabla 4, slika 13.2.). Uzorci lake frakcije manje od $63\text{ }\mu\text{m}$ snimljeni su također metodom KBr tableta. Determinacija vrste polimera pomoću KBr tableta prikladnija je kod sitnih čestica koje su prisutne u uzorku, a zbog malih dimenzija ih nije moguće snimiti ATR metodom. U spektrima uzoraka sve 4 jezgre nije detektirana nijedna vrsta plastike već su vidljive samo vrpce KBr-a što je prikazano u poglavlju Tabla 4, a jedan takav graf uzorka jezgre i103 je vidljiv na slici 32.

Ocjena metoda korištenih za analiziranje mikroplastike:

Metoda separacije mikroplastike iz sedimenta na temelju gustoće pomoću tekućine SPT-a gustoće $1,65 \text{ g/cm}^3$ pokazala se kao vrlo pogodna metoda. Čestice mikroplastike su relativno jednostavno i uspješno izdvojene iz sedimenta. Determinacija vrste polimera pomoću ATR moda snimanja na FTIR-u pokazala se kao pogodna metoda za determinaciju vrsta plastike. Izdvojenim česticama lake frakcije veće od 1 mm odredila se vrsta plastike čija je točnost potvrđena literaturom. Nedostatak ove metode je povezan s nemogućnošću primjene kod sitnijih čestica. Determinacija mikroplastike snimanjem na FTIR-u pomoću KBr tableta nije se pokazala kao pogodna metoda. Uzorci u kojima je određena vrsta polimera su samo čestice lake frakcije veće od 1 mm što pokazuje da je metoda pogodna samo kad u uzorku imamo čestice većih dimenzija. No, čak ni to ne možemo smatrati uspjehom metode, jer ako u uzorku postoji više vrsta plastike teško bi ih bilo determinirati s obzirom da se vrpce u polimernom spektru nalaze na sličnim pozicijama i vrlo je moguće da bi nam neke vrste plastika promakle. Ova metoda KBr tableta ima više nedostataka nego uspješnosti.

Izvori i tipovi mikroplastike:

Vrsta polimera ne dopušta davanje potpuno jasnih zaključaka o izvoru čestica. Analizirani fragmenti su identificirani kao PVC i EVA. Polivinil klorid je savitljiva plastika koja se koristi za izradu predmeta široke upotrebe, od ambalaža (boce, ambalaža za hranu, lijekove i kozmetiku), namještaja, igračaka, auto dijelova, medicinskih pomagala pa sve do građevnih materijala (Internetski izvor 8). PVC je vrsta plastike koja vrlo lako ulazi u morski okoliš upravo zbog odbačenog otpada na plažama koji uglavnom čini ambalaža (omoti za hranu, boce, slamke, čepovi) i jednokratni pribor za jelo što je vidljivo iz tablice 2 (International Coastal Cleanup, 2020). Taj otpad s plaža može se povezati s odbačenim komunalnim otpadom na obali i turizmom, te predložiti kao glavni izvor te vrste plastike. Drugi izvori PVC-a mogu biti vezani uz industrijska postrojenja u blizini obale ili ispuštanje otpadnih voda. Etilen-vinil acetat je vrsta plastike najsličnija gumi te je karakterizira mekoća i fleksibilnost zbog čega je zovu pjenastom gumom. EVA se koristi u sportskoj opremi, farmaceutskoj i tekstilnoj industriji, a u građevini se upotrebljava kao zvučna i termalna izolacija. U ribarstvu se koristi za proizvodnju plovaka za komercijalni ribolov i za izradu drške na kraju štapova. EVA se može koristiti kao zamjena za pluto u mnogim primjenama pa se tako od nje proizvode daske za surfanje i plivanje, a najpoznatija primjena EVA su

sandale „japanke“ i „kroksice“ koje su veoma popularne zbog svoje male težine, lake su za oblikovanje i jeftinije sirovine u odnosu na prirodnu gumu (Internetski izvor 9). Upravo predmeti poput daske za surfanje i plivanje, te „japanke“ i „kroksice“ možemo vidjeti diljem plaža kao odbačeni otpad, za vrijeme i nakon turističkih sezona, što može biti jedan od značajnih izvora etilen-vinil acetata u morskom okolišu. Kao drugi izvor može se predložiti u more odbačena ili izgubljena ribolovna oprema. Iako za analizirana vlakna nije utvrđena vrsta polimera, oni mogu biti različite vrste vlaknastog materijala poput odjeće, tepiha, užadi i ribarskih mreža. Izvori razne odjeće i tepiha se povezuju s ispuštanjem neobrađenih otpadnih voda, ali i ispuštanjem obrađenih otpadnih voda, jer takva voda i dalje sadrži jako sitne čestice mikroplastike. Prema procjenama u tijeku jednog pranja u prosjeku se ispusti 1900 vlakana (Browne et al., 2011). Užad i ribarske mreže povezuju se s u more odbačenom ili izgubljenom ribolovnom opremom. Zaključno, kao glavni izvori pronađenih PVC i EVA čestica moguće su aktivnosti vezane uz turizam, ribarstvo i industriju što nije neuobičajeno, ako se uzme u obzir da su Toskanko otočje i obala Sicilije turistički izrazito atraktivne i posjećene lokacije, dok je područje Toskanske obale izloženo visokim antropogenim utjecajima (industrija, trgovačke i pomorske luke), a područje Sicilije i Sicilijanskog prolaza jedno je od najvažnijih ribolovnih područja Sredozemnog mora.

Mehanizmi transporta mikroplastike do morskog dna:

Morsko dno se smatra konačnim odredištem za većinu tvari koja ulazi u more, pa i plastike u morima, no mehanizmi putem kojih plastični materijali dosegnu područje morskog dna još uvijek nisu potpuno objašnjeni (Van Cauwenberghe et al., 2013). Mnoge hipoteze navode da gustoća polimera određuje raspodjelu mikroplastike u vodenom stupcu. Polimeri gušći od morske vode tonut će, dok će manje gusti polimeri plutati. Međutim, pojava manje gustih polimera u vodenom stupcu i sedimentima na morskom dnu proturječi ovoj hipotezi (Coyle et al., 2020). U analiziranim jezgrama mikroplastični fragmenti frakcije veće od 1 mm identificirani su po tipu polimera kao PVC i EVA. PVC ima gustoću $1,3 - 1,58 \text{ g/cm}^3$, a EVA $0,926 - 0,95 \text{ g/cm}^3$, te znajući da je gustoća morske vode $1,02 - 1,03 \text{ g/cm}^3$ daje se zaključiti kako je PVC gušći od morske vode, dok je EVA manje gustoće od morske vode. Ipak, obje vrste plastike dostigle su morsko dno šelfa, kao i čestice vlakna i fragmenata za koje nije identificirana vrsta polimera. Kao mehanizmi transporta mikroplastičnih čestica do morskog dna predlažu se obrastanje i uklapanje u morski snijeg. Obrastanje je uzastopno nakupljanje organizama na plutajućim površinama. Na to utječe vrsta polimera, površina i

hrapavosti čestice mikroplastike. U početku čestica mikroplastike prolazi kroz površinsko obrastanje otopljenim organskim molekulama, bakterijskim stanicama, algama, ličinkama i sporama. To stvara biofilm koji omogućuje spajanje kolonizirajućih beskralježnjaka i mikroalgi, uključujući crve, gliste, hidroide i školjke. Obrastanje uzrokuje porast ukupne gustoće čestica mikroplastike, a kada premaši gustoću morske vode, čestica će tonuti (Coyle et al., 2020). S druge strane, mikroplastika može dosegnuti morsko dno putem morskog snijega. Morski snijeg je agregat bogat organskim sastojcima koji se sastoje od fekalnih peleta, kućica larvi, fitoplanktona, mikroba, čestica organskih i anorganske tvari (Porter et al., 2018). Morski snijeg čini ključnu komponentu u transportu organske i anorganske tvari od površine do dubokih dijelova mora i utječe na transport mikroplastike. Do agregacije dolazi kada se dvije ili više čestica, uključujući mikroplastiku, stanice, detritus i mineralne čestice, sudare i spajaju putem djelovanja van-jezgrenog polimernog materijala kojeg luče mikroorganizmi jedna uz drugu stvarajući agregat. Ukupna agregatna gustoća mnogo je veća od gustoće pojedine čestice mikroplastike, što uzrokuje povećanje brzine potonuća za nekoliko stotina metara dnevno (Coyle et al., 2020). Stopa tonjenja morskog snijega je procijenjena u opsegu od 1 do 368 m po danu (Alldredge & Silver, 1988). Prema tome, ispitivane dubine s kojih su uzorkovane jezgre su se mogle dosegnuti kroz nekoliko dana ili mjeseci. Može se zaključiti da iako gustoća polimera igra ključnu ulogu u početnoj raspodjeli mikroplastike pri ulasku u morski okoliš, utječući na to hoće li netaknute čestice plutati ili tonuti, interakcija s morskim organizmima bolje objašnjava njihovu pojavu na morskom dnu.

6. Zaključak

Istraživanjem provedenim na četiri jezgre Talijanskog šelfa dobiveni su rezultati na temelju kojih su doneseni slijedeći zaključci:

- Ustanovljeno je zagađenje mikroplastičnim materijalom na području Talijanskog šelfa. Usporedbom s prosječnim vrijednostima broja mikroplastičnih čestica po kilogramu sedimenta na području šelfa zaključuje se da je zagađenje na Talijanskom šelfu veće od prosječnog. Također, zaključuje se kako je zagađenje većeg razmjera na šelfu Sicilije nego na šelfu Toskanskog otočja.
- Utvrđeno je kako su dominantni tip mikroplastike fragmenti, dok su na drugom mjestu vlakna, a na trećem sferične čestice.
- Fragmenti su dominantno tamno obojeni (sivo do crno), vlakna su većinom svijetlo obojena (bijelo i žuto), a sferične čestice su smeđe boje.
- Metodom separacije pomoću tekućine natrijevog polivolframata (SPT) gustoće $1,65 \text{ g/cm}^3$ uspješno su izdvojene čestice mikroplastike iz sedimenta u tri frakcije ($>1 \text{ mm}$, $1 \text{ mm} - 63 \text{ }\mu\text{m}$, $<63 \text{ }\mu\text{m}$).
- Vrsta polimera analizirana je pomoću metode ATR moda na FTIR-u čime je utvrđeno kako najveći broj čestica pripada polivinil kloridu (41,7%), a na drugom mjestu po zastupljenosti je etilen-vinil acetat (22,9%).
- Čestice mikroplastike kojima se nije mogla odrediti vrsta polimera uglavnom su bile snimane metodom KBr tableta koja se bez dodatnih modifikacija može isključiti kao metoda za analizu mikroplastike

7. Literatura

Allredge, A.L., & Silver, M.W., (1988). Characteristics, dynamics and significance of marine snow. *Progress in Oceanography*. 20, 41-82.

Allen, J. R. L., (1985). *Principles of Physical Sedimentology*. George, Allen and Unwin, London.

Andrady, A. L., (1994). Assessment of Environmental Biodegradation of Synthetic Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 34(1), 25–76.

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).

Baini, M., Fossi, M. C., Galli, M., Caliani, I., Campani, T., Finioia, M. G., & Panti, C., (2018). Abundance and characterization of microplastics in the coastal waters of Tuscany (Italy): The application of the MSFD monitoring protocol in the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 133, 543–552.

Bellas, J., Martínez-Armental, J., Martínez-Camara A., Besada, V., Martínez-Gomez C., (2016). Ingestion of microplastics by demersal fish from the Spanish Atlantic and Mediterranean coasts. *Marine Pollution Bulletin*. 109 (1), 55-60.

Biginagwa, F., Sosthenes, B., Syberg, K., Pedersen, H., Sick, C., Eriksen, M., & Shashoua, Y., (2015). Microplastic sampling in the Mediterranean Sea. Poster session presented at Setac Europe 25th Annual Meeting. Barcelona, Spain.

Bono, G., Falsone, F., Francesca, F., Di Maio, F., Gabriele, M., Gancitano, V., Geraci, M., Scannella, D., Mancuso, M., Okpala, C., Pasti, L., (2020). Microplastics and Alien Black Particles as Contaminants of Deep- Water Rose Shrimp (*Parapenaeus longistroris* Lucas, 1846) in the Central Mediterranean Sea. *Journal of Advanced Biotechnology and Bioengineering*. 8, 23-28.

- 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.
- Cannas, S., Fastelli, P., Guerranti, C., & Renzi, M., (2017). Plastic litter in sediments from the coasts of south Tuscany (Tyrrhenian Sea). *Marine Pollution Bulletin*. 119(1), 372–375.
- 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.
- Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J., Galloway, T.S., (2013). Microplastic ingestion by zooplankton. *Environmental Science & Technology*. 47, 6646-6655.
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T., (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*. 62, 2588-97.
- Cole, M., Lindeque, P.K., Fileman, E., Clark, J., Lewis, C., Halsband, C., Galloway, T.S., (2016): Microplastics alter the properties and sinking rates of zooplankton fecal pellets. *Environmental Science & Technology*. 50 (6), 3239-3246.
- Coppock, R.L., Cole, M., Lindeque, P.K., Queirós, A.M., Galloway, T.S., (2017). A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments. *Environmental Pollution*. 230, 829-837.
- Coyle, R., Hardiman, G., & Driscoll, K. O., (2020). Microplastics in the marine environment: A review of their sources, distribution processes and uptake into ecosystems. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 100010.
- Čatić, I., Rogić, A., Godec D., (2008). *Polimeri i polimerne tvorevine*. Društo za plastiku i gumu, Zagreb.
- Doyle, M.J., Watson, W., Bowlin, N.M., Sheavly, S.B., (2011). Plastic particles in coastal pelagic ecosystemms of the northeast Pacific Ocean. *Marine Environmental Research*. 71, 41-52.

Eriksen, M., Lebreton, L. C. M., Carson, H. S., Thiel, M., Moore, C. J., Borerro, J. C., Reisser, J., (2014). Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS ONE*. 9(12), e111913.

Eriksen, M., Thiel, M., Lebreton, L., (2016). Nature of Plastic Marine Pollution in the Subtropical Gyres. *The Handbook of Environmental Chemistry*.

Filgueiras, A. V., Gago, J., Campillo, J. A., & León, V. M., (2019). Microplastic distribution in surface sediments along the Spanish Mediterranean continental shelf. *Environmental Science and Pollution Research*. 26(21), 21264–21273.

Folk, R.L, (1959). Practical Petrographic Classification of Limestones. *AAPG Bulletin*. 43 (1), 1–38.

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.

Godoy, V., Martín-Lara, M. A., Calero, M., Blázquez, G., (2019). Physical-chemical characterization of microplastics present in some exfoliating products from Spain. *Marine Pollution Bulletin*. 139, 91–99.

Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., & Purnell, P., (2018). An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*. 344, 179–199.

Harris, P. T., (2020). The fate of microplastic in marine sedimentary environments: A review and synthesis. *Marine Pollution Bulletin*. 158, 111398.

Harrison, J. P., Ojeda, J. J., & Romero-Gonzalez, M. E., (2012). The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. *Science of the Total Environment*. 416, 455–463.

Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., & Thiel, M., (2012). Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environmental Science & Technology*. 46(6), 3060–3075.

International Coastal Cleanup, 2020 Report.

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.

- Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Law, K. L. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*. 347(6223), 768–771.
- 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.
- Kedzierski, M., Le Tilly, V., Bourseau, P., Bellegou, H., César, G., Sire, O., & Bruzard, S., (2016). Microplastics elutriation from sandy sediments: A granulometric approach. *Marine Pollution Bulletin*. 107(1), 315–323.
- Knutsen, H., Cyvin, J. B., Totland, C., Lilleeng, Ø., Wade, E. J., Castro, V., Pettersen, A., Laugesen, J., Mørkeland, T., Arp, H. P. H., (2020). Microplastic accumulation by tube-dwelling, suspension feeding polychaetes from the sediment surface: A case study from the Norwegian Continental Shelf. *Marine Environmental Research*. 105073.
- Larkin, P. J., (2011). *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. 1st edition. Elsevier.
- Law, K. L., Moret-Ferguson, S., Maximenko, N. A., Proskurowski, G., Peacock, E. E., Hafner, J., Reddy, C. M., (2010). Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Science*. 329, 1185–1188.
- Leoni, L., Sartori, F., Saitta, M., Damiani, V., Ferretti, O., Viel, M., (1991). Mineralogy, chemistry, and grain size composition of recent sediments in the northern Tyrrhenian Sea: Contribution to the study of sediment transport and distribution. *Environmental Geology and Water Sciences*. 17, 23–46.
- Liebezeit, G., Dubaish, F., (2012). Microplastics in beaches of the East Frisian Islands Spiekeroog and Kachelotplate. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 89, 213-217.
- Lobelle, D., Cunliffe, M., (2011). Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. *Marine Pollution Bulletin*. 62, 197–200.
- Löder, M., & Gerdts, G., (2015). Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics - A Critical Appraisal. 201-227.

- Lots, F. A. E., Behrens, P., Vijver, M. G., Horton, A. A., & Bosker, T. (2017). A large-scale investigation of microplastic contamination: Abundance and characteristics of microplastics in European beach sediment. *Marine Pollution Bulletin*. 123(1-2), 219–226.
- Lusher, A.L., (2015). Microplastics in the marine environment: distribution, interactions and effects. In: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter*. 245-307.
- Mađerić, S., (2016). FT-IR analiza polimernih materijala. Završni rad. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet
- Mallory, M.L., (2008). Marine plastic debris in northern fulmars from the Canadian high Arctic. *Marine Pollution Bulletin*. 56, 1501–1504.
- Michels, J., Stippkugel, A., Lenz, M., Wirtz, K., Engel, Anja, E., (2018). Rapid aggregation of biofilm-covered microplastics with marine biogenic particles. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*. 285, 1885.
- Mitchell, G., France, F., Nordon, A., Tang P., Gibson, L., (2013). Assessment of historical polymers using attenuated total reflectance -Fourier transform infra-red spectroscopy with principal component analysis. *Heritage Science*. 1(1), 28.
- Murray, F., Cowie, P.R., (2011). Plastic contamination in the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* (Linnaeus, 1758). *Marine Pollution Bulletin*. 62 (6), 1207–1217.
- 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. *TA*. 2779. 1-20.
- Pascucci, V., (2005). The tuscan shelf south of the Elba Island (Italy) as imaged by the Crop M12A line. *Bollettino della Societa Geologica Italiana. Supplemento*. 3, 167-178.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., (2001). *Introduction to Spectroscopy*. Third Edition. Brooks/Cole Thomson Learning.

- Peng, X., Chen, M., Chen, S., Dasgupta, S., Xu, H., Ta, K., Du, M., Li, J., Guo, Z., Bai, S., (2018). Microplastics contaminate the deepest part of the world's ocean. *Geochemical Perspectives Letters*. 9, 1-5.
- Perešin, A., (2015). Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom. Završni rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- PlasticsEurope, (2019). *Plastics-the Facts 2019: an analysis of European plastics production, demand and waste data*.
- Porter, A., Lyons, B. P., Galloway, T. S., & Lewis, C., (2018). Role of Marine Snows in Microplastic Fate and Bioavailability. *Environmental Science & Technology*. 52(12), 7111–7119.
- 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., Moore, C., (2007). Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. *Marine Pollution Bulletin*. 54 (8), 1230–1237.
- Rochman, C.M., Tahir, A., Williams, S.L., Baxa, D.V., Lam, R., Miller, J.T., Teh, F.-C., Werorilangi, S., Teh, S.J., (2015). Anthropogenic debris in seafood: plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Scientific Reports* 5. 14340.
- Rodrigues, J., Duarte, A., Santos-Echeandía, J., Rocha-Santos, T., (2018). Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: A critical overview. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*.
- Rodriguez, F., (2020). Plastic chemical compound. *Encyclopedia Britannica*.
- Rujnić-Sokele, M., (2015). Plastični otpad-Globalni ekološki problem. *Polimeri: Časopis za plastiku i gumu*. 36 (1-2), 34-37.
- Six, J., (1999). Recycling of sodium polytungstate used in soil organic matter studies. *Soil Biology and Biochemistry*. 31 (8), 1193–1196.

- 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., McGonigle, D., Russell, A.E., (2004). Lost at sea: where is all the plastic? *Science*. 304, 838.
- Tourinho, P.S., Ivar do Sul, J.A., Fillmann, G., (2010). Is marine debris ingestion still a problem for the coastal marine biota of southern Brazil? *Marine Pollution Bulletin*. 60 (3), 396-401.
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., & Janssen, C. R., (2013). Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*. 182, 495-499.
- 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.
- Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environmental Pollution*. 178, 483-492.

7.1. Internetski izvori:

1. <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=polikondenzacijski+polimer>
Pristupljeno 8.12.2020.
2. <https://www.complydirect.com/news/persistent-organic-pollutants-pops-in-plastics-impact-on-weee-recycling/> Pristupljeno 8.12.2020.
3. <https://www.sciencelearn.org.nz/images/773-map-of-ocean-gyres>
Pristupljeno 9.12.2020.
4. <https://tehnika.lzmk.hr/plastika/> Pristupljeno 10.12.2020
5. <https://www.greenpeace.org/static/planet4-croatia-stateless/2017/07/d8a16be3-breme-plastike-za-europski-okoli%C5%A1.pdf> Pristupljeno 11.12.2020.
6. <https://www.docenti.unina.it/webdocenti-be/allegati/materiale-didattico/608834>
Pristupljeno 18.12.2020.
7. https://hr.wikipedia.org/wiki/Suradnik:Oskar_Stepan%C4%8Di%C4%87/Stranica_za_vje%C5%BEbanje Pristupljeno 15.11.2020.
8. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Poli\(vinil-klorid\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Poli(vinil-klorid)) Pristupljeno 08.01.2021.
9. https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene-vinyl_acetate Pristupljeno 08.01.2021.

8. Popis slika u tekstu

Slika 1. Primjer reakcije polimerizacije (Preuzeto iz internetskog izvora 1)	9
Slika 2. Svjetski unos plastike u mora iz primorskih zemalja za 2010. (Prilagođeno prema Jambeck et al., 2015)	16
Slika 3. Pet velikih cirkulacijskih petlji (Prilagođeno prema internetskom izvoru 3).....	18
Slika 4. Proizvodnja plastike za 2018. godinu (Prilagođeno prema PlasticsEurope, 2019)	19
Slika 5. Potražnja za plastičnim materijalima u Europi (Prilagođeno prema PlasticsEurope, 2019).....	20
Slika 6. Gospodarenje plastičnim otpadom u Europskoj uniji (Prilagođeno prema PlasticsEurope, 2019)	21
Slika 7. Unos mikroplastike putem hranidbenog lanca (Prilagođeno prema Ivar do Sul & Costa, 2014).....	23
Slika 8. Karta područja istraživanja uz obalu Toskane (Prilagođeno prema Bains et al., 2018)	26
Slika 9. Lokacije uzorkovanja jezgri iz šelfa Sicilije (Izrađeno u programu Google Earth Pro)	29
Slika 10. Lokacije uzorkovanja jezgri iz šelfa Toskanskog otočja (Izrađeno u programu Google Earth Pro).....	29
Slika 11. Mjerenje gustoće otopine SPT-a pomoću areometra	32
Slika 12. . Uzorak jezgre i103 frakcije veće od 1 mm prije uklanjanja karbonata.....	33
Slika 13. Uzorak jezgre i103 frakcije veće od 1 mm nakon uklanjanja karbonata	33
Slika 14. Filtriranje uzoraka	34
Slika 15. Shema FTIR spektrometra (Preuzeto iz internetskog izvora 7)	39
Slika 16. Tensor 27 spektrometar za snimanje FTIR spektra pripremljen za snimanje u ATR-u	41
Slika 17. Prikaz važnih vibracija molekula za najčešće plastike (Prilagođeno prema Jung et al., 2017).....	42
Slika 18. Prikaz važnih vibracija molekula za najčešće plastike (Prilagođeno prema Mitchell et al., 2013)	43
Slika 19. Uzorak jezgre S112, frakcija veća od 1 mm, gustoće manje od 1,65 g/cm ³	49
Slika 20. Uzorak jezgre S112, frakcija manja od 63 μm, gustoće manje od 1,65 g/cm ³	49
Slika 21. Uzorak jezgre S113, frakcija veća od 1 mm, gustoće manje od 1,65 g/cm ³	50

Slika 22. Uzorak jezgre S113, frakcija manja od 63 μm , gustoće manje od 1,65 g/cm ³	50
Slika 23. Uzorak jezgre i102, frakcija veća od 1 mm, gustoće manje od 1,65 g/cm ³	51
Slika 24. Uzorak jezgre i102, frakcija manja od 63 μm , gustoće manje od 1,65 g/cm ³	51
Slika 25. Uzorak jezgre i103, frakcija veća od 1 mm, gustoće manje od 1,65 g/cm ³	52
Slika 26. Uzorak jezgre i103, frakcija manja od 63 μm , gustoće manje od 1,65 g/cm ³	52
Slika 27. Zastupljenost kemijskog sastava mikroplastike u frakciji većoj od 1 mm.....	53
Slika 28. FTIR - ATR spektar etilen-vinil acetata.....	54
Slika 29. FTIR - ATR spektar polivinil klorida	55
Slika 30. FTIR - KBr spektar polivinil klorida spektar uzorka jezgre i102 lake frakcije veće od 1 mm.....	56
Slika 31. FTIR – KBr spektar uzorka jezgre S112 lake frakcije od 1 mm do 63 μm (sivo) preklopljen s KBr-om (zeleno).....	57
Slika 32. FTIR – KBr spektar uzorka jezgre i103 lake frakcije manje od 63 μm ...	58

9. Popis tablica u tekstu

Tablica 1. Vrste plastičnog materijala i njihova svojstva (Prilagođeno prema Eriksen et al., 2016).....	10
Tablica 2. Deset najčešćih vrsta otpada na obalama (Prilagođeno prema International Coastal Cleanup, 2020)	17
Tablica 3. Prikaz dubine i koordinata uzorkovanja jezgri.....	28
Tablica 4. Prikaz mase sedimenta po frakcijama	30
Tablica 5. Prikaz udjela pojedine veličinske frakcije u sedimentu.....	30
Tablica 6. Prikaz mase i postotka sedimenta u kivetama nakon uklanjanja organske tvari i karbonata	36
Tablica 7. Broj mikroplastičnih čestica u jezgrama lake frakcije veće od 1 mm.....	45
Tablica 8. Broj mikroplastičnih čestica u kilogramu sedimenta u jezgrama lake frakcije veće od 1 mm.....	45
Tablica 9. Raspodjela mikroplastike na temelju oblika po jezgrama u lakoj frakciji većoj od 1 mm.....	46
Tablica 10. Prikaz odnosa s obzirom na lokacije sakupljanja sedimenta, dubinu i broj čestica mikroplastike u lakoj frakciji većoj od 1 mm.....	48
Tablica 11. Prikaz kemijskog sastava mikroplastike kod čestica većih od 1 mm.....	53
Tablica 12. Prikaz karakterističnih vrpca za EVA	54
Tablica 13. Prikaz karakterističnih vrpca za PVC.....	55

10. Tabla 1

Slika 10.1. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i102 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.2. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i102 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.3. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i102 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.4. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S113 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.5. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.6. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.7. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.8. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.9. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.10. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.11. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.12. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.13. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.14. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.15. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.16. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.17. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.18. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.19. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.20. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.21. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.22. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.23. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.24. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.25. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

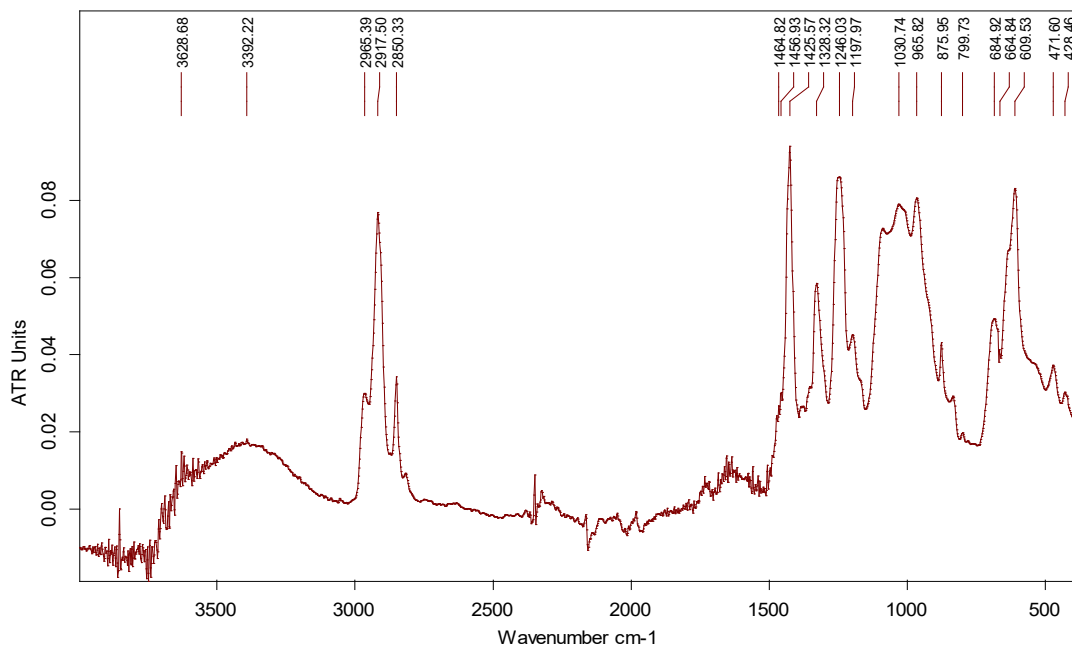
Slika 10.26. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.27. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 10.28. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

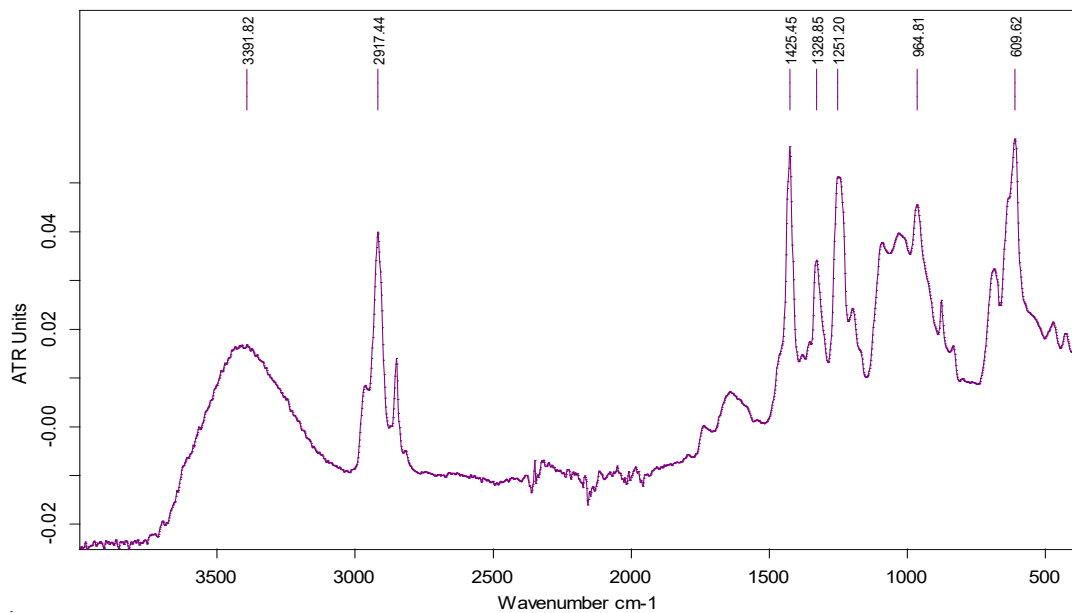
Slika 10.29. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

TABLA 1



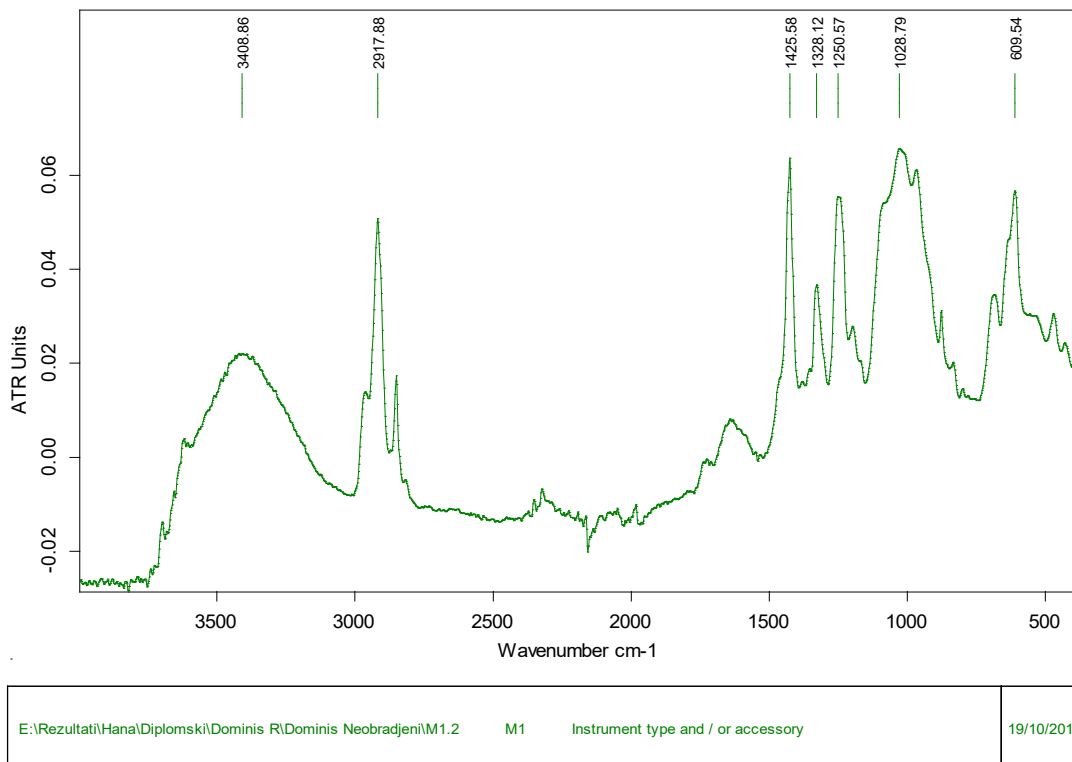
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neogradjeni\M1.0	M1	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

Slika 10.1. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i102 frakcije veće od 1 mm

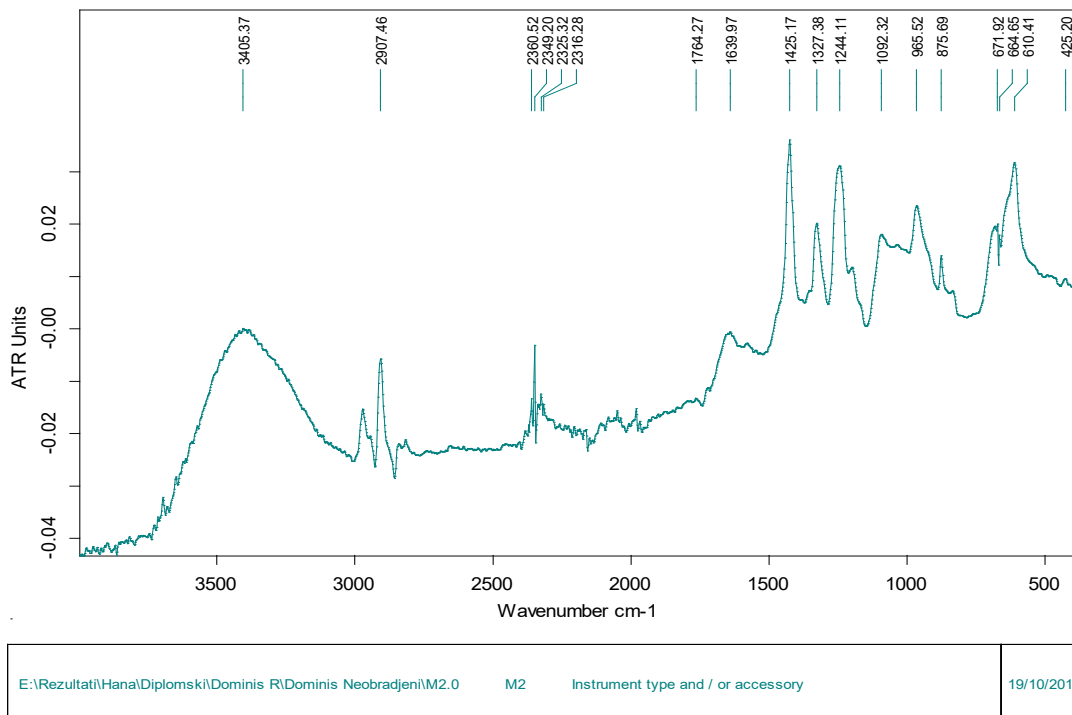


E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neogradjeni\M1.1	M1	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

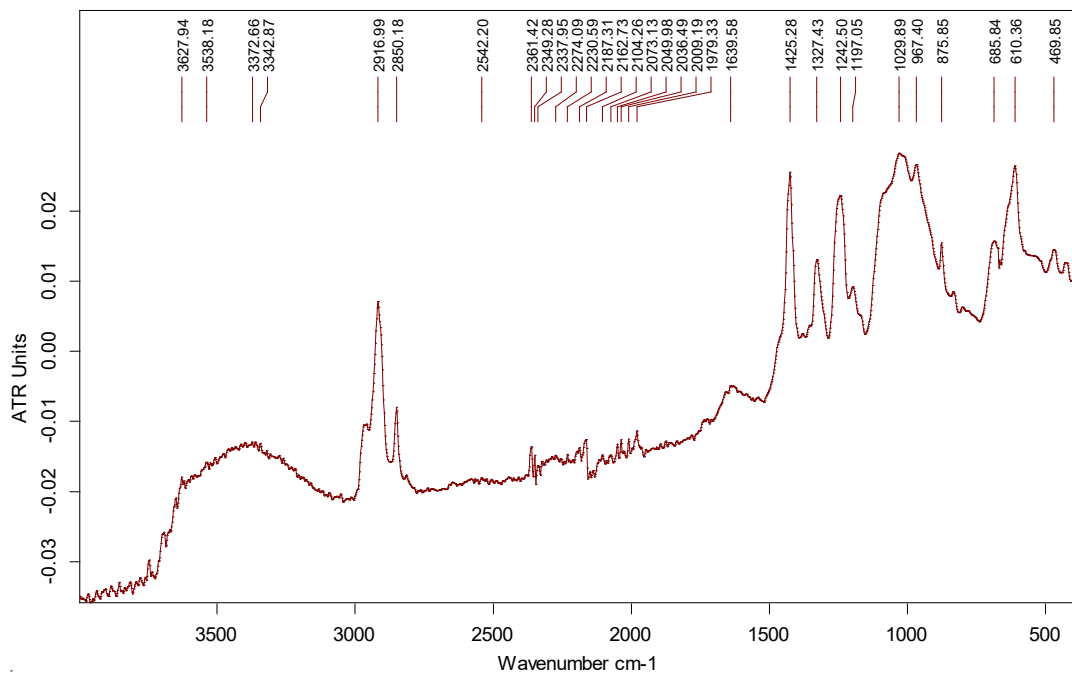
Slika 10.2. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i102 frakcije veće od 1 mm



Slika 10.3. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i102 frakcije veće od 1 mm

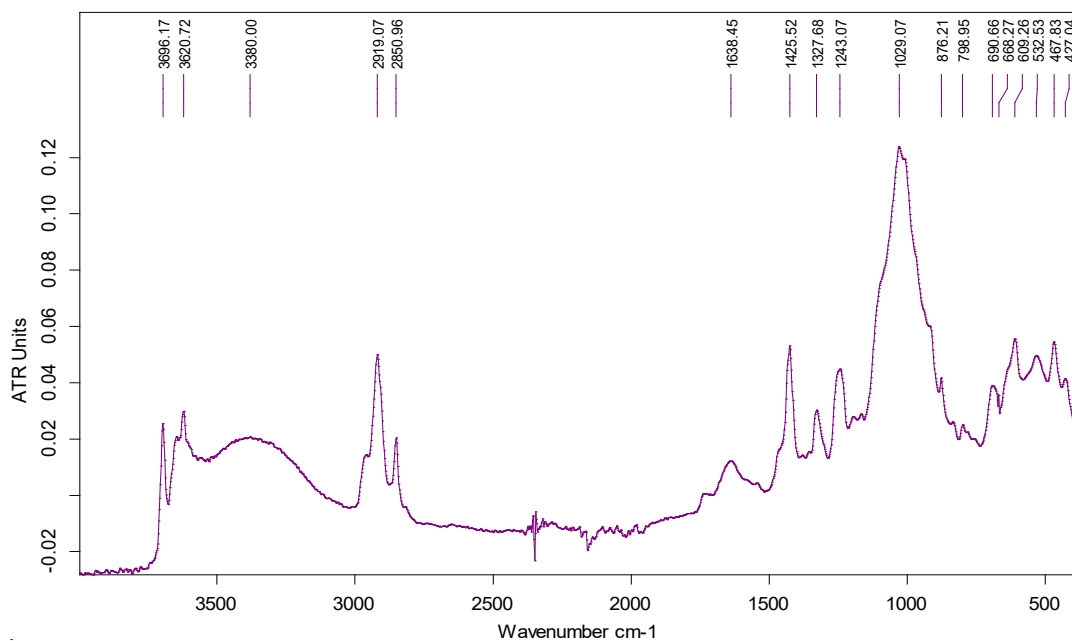


Slika 10.4. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S113 frakcije veće od 1 mm



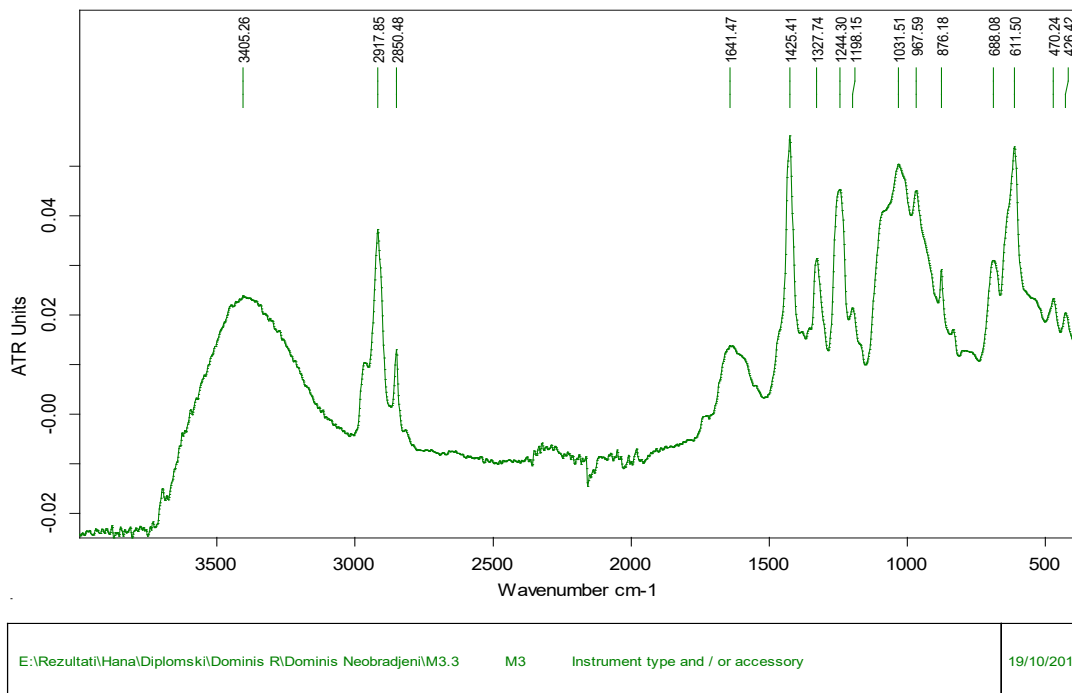
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M3.1	M3	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

Slika 10.5. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



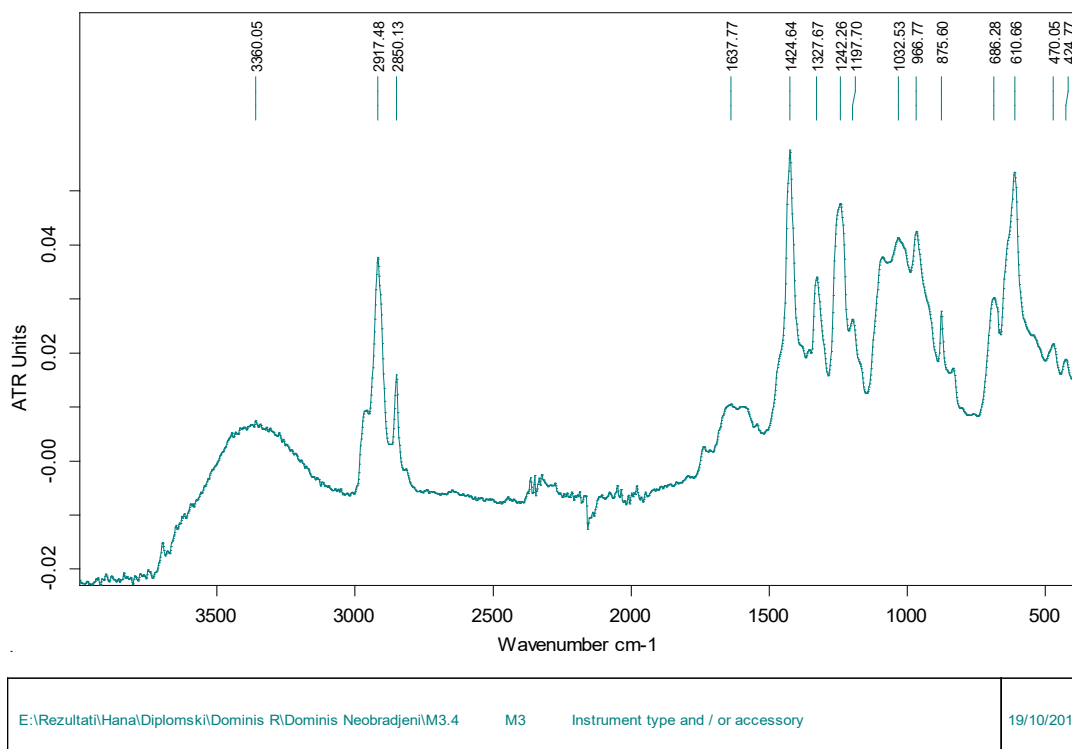
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M3.2	M3	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

Slika 10.6. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



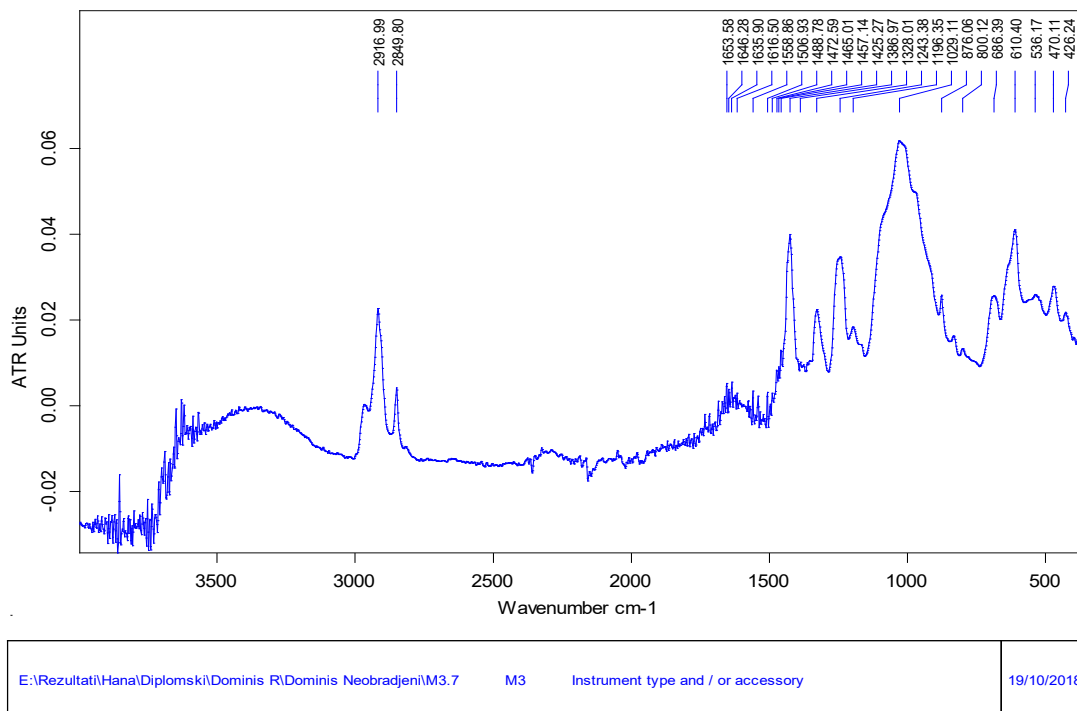
Page 1/1

Slika 10.7. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



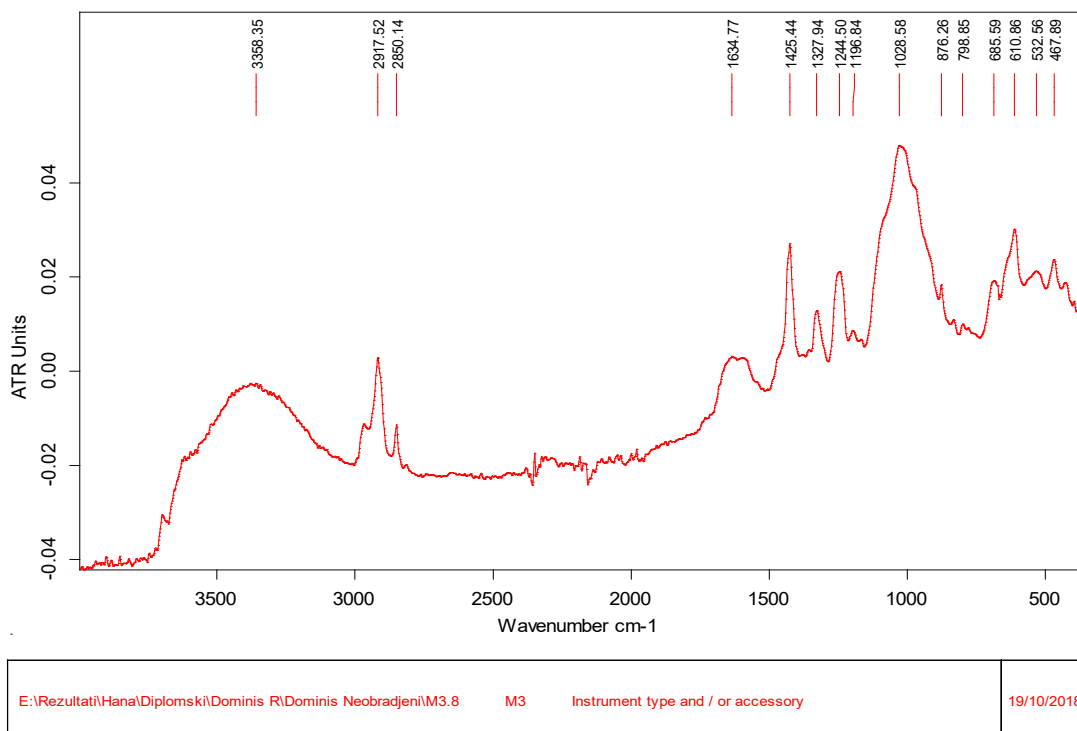
Page 1/1

Slika 10.8. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



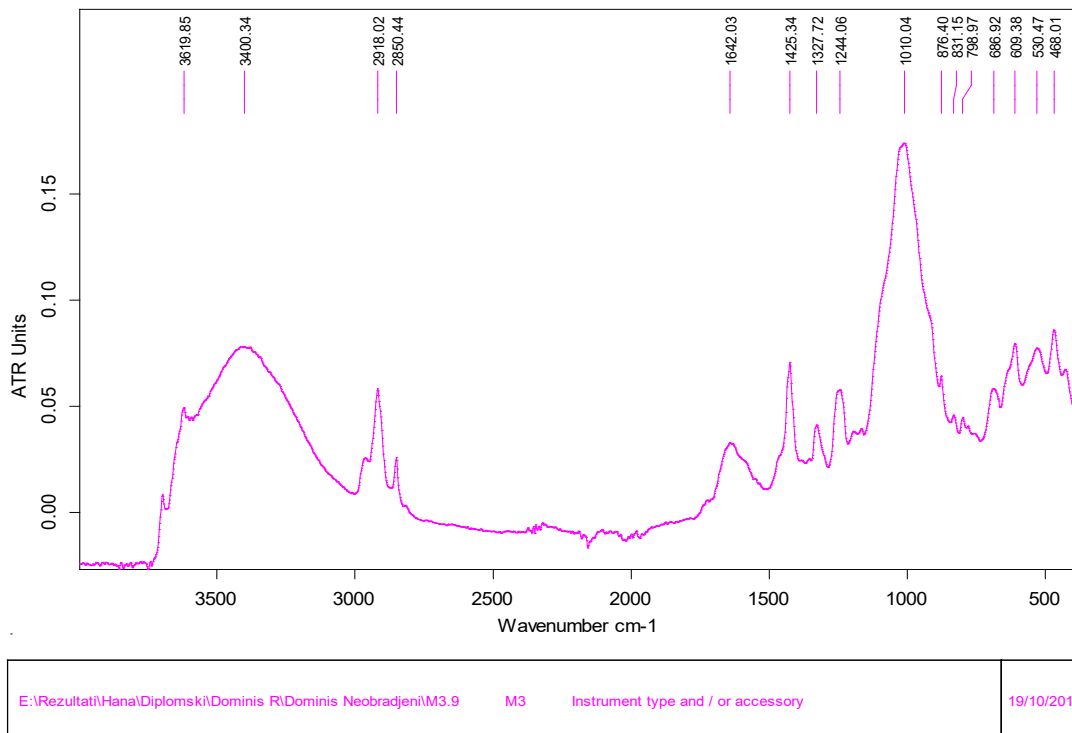
Page 1/1

Slika 10.9. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



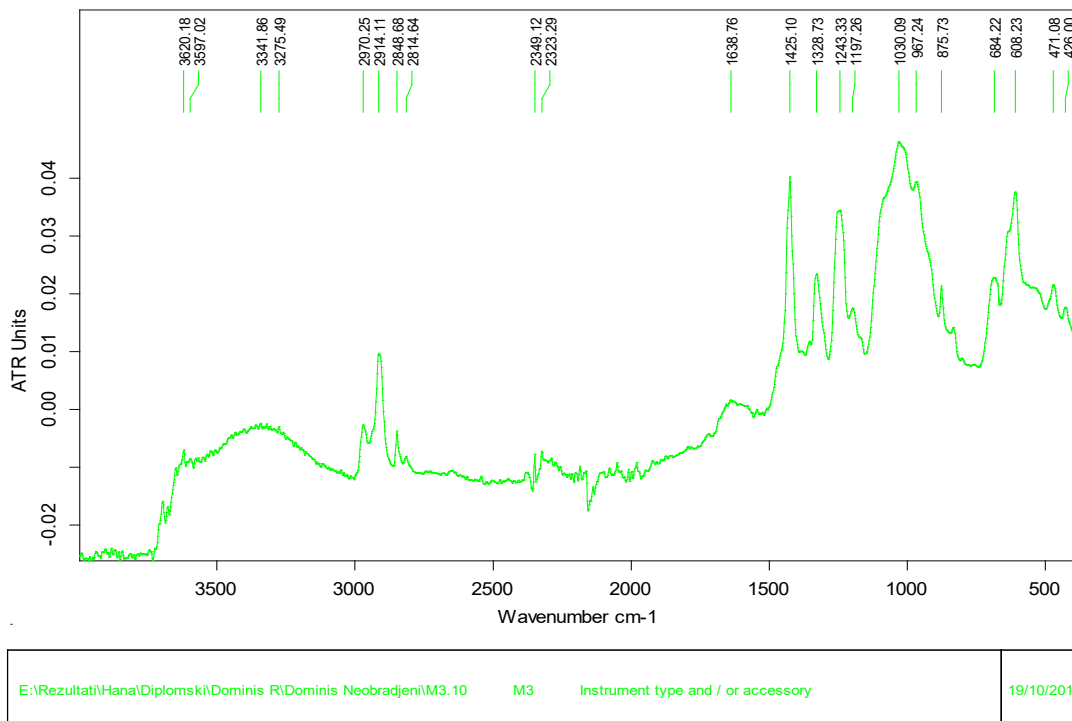
Page 1/1

Slika 10.10. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



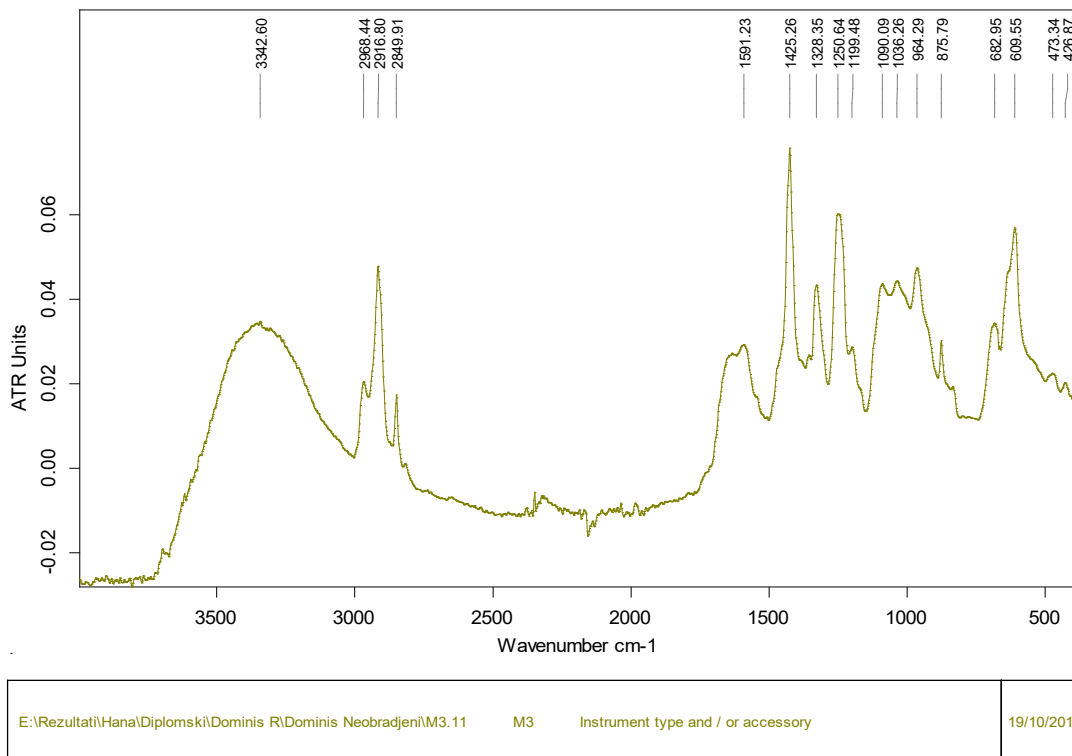
Page 1/1

Slika 10.11. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



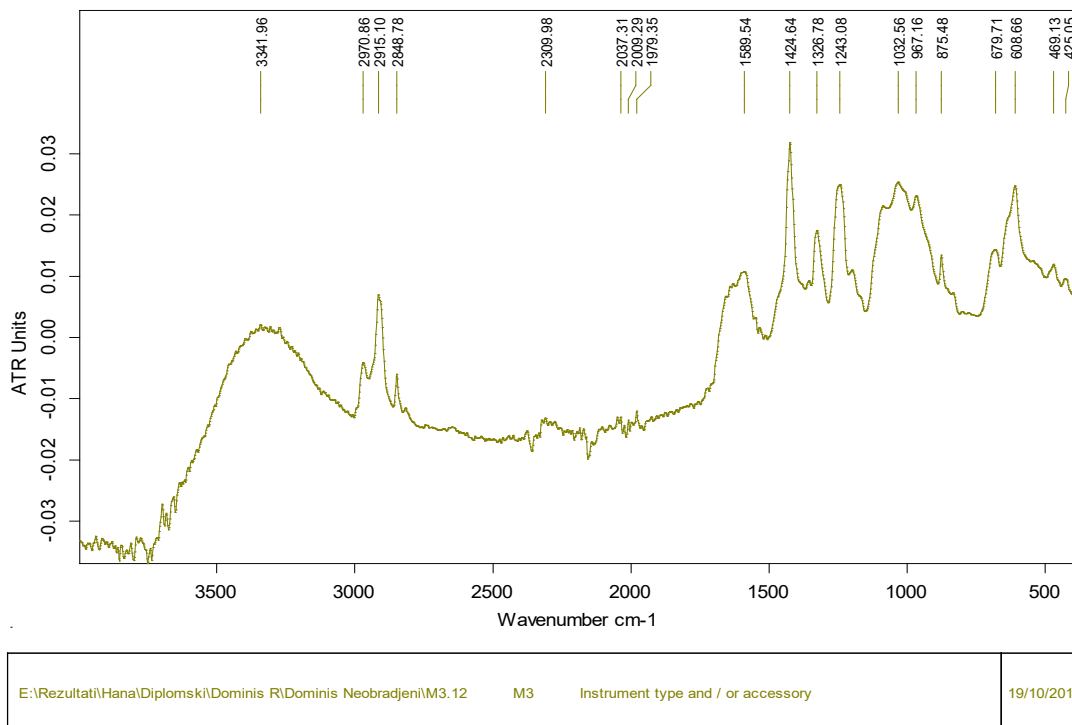
Page 1/1

Slika 10.12. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



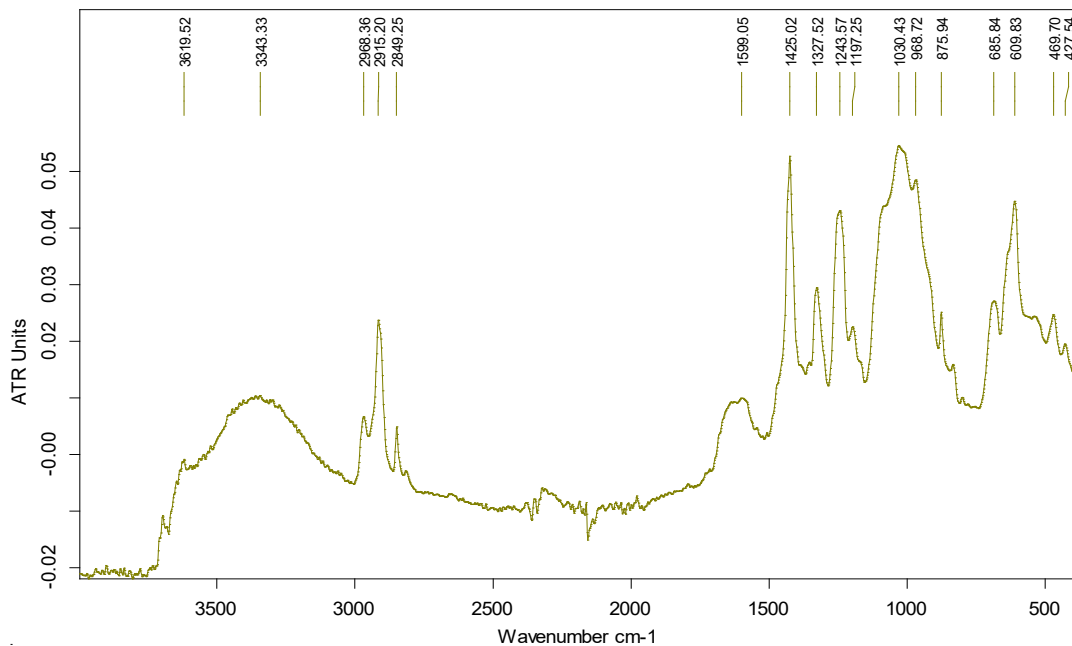
Page 1/1

Slika 10.13. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



Page 1/1

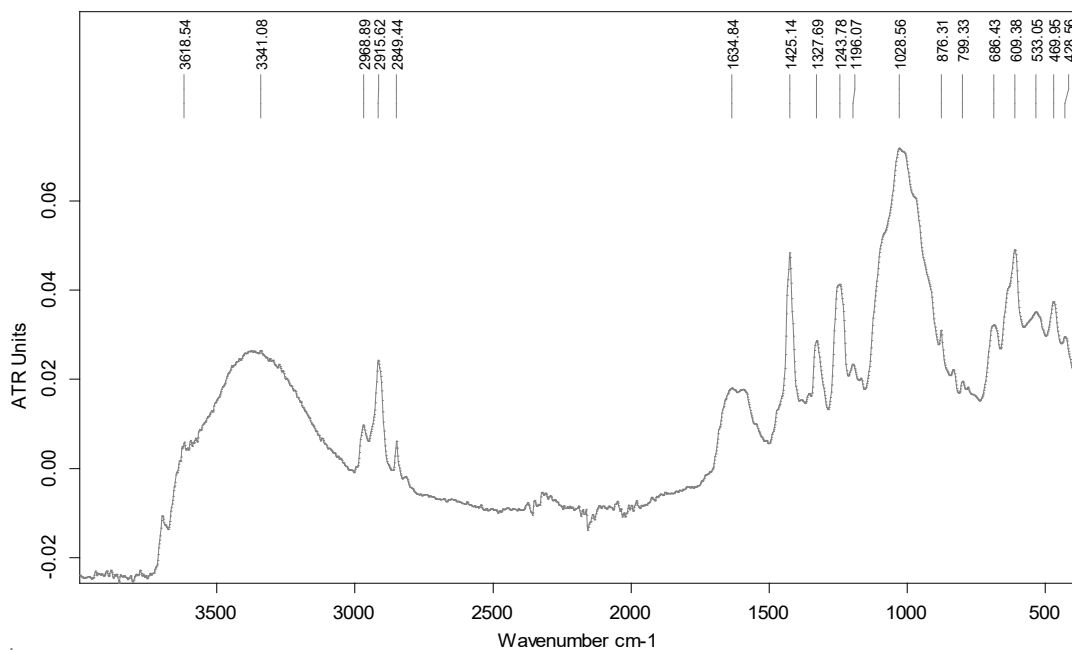
Slika 10.14. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neogradjeni\M3.13	M3	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
---	----	------------------------------------	------------

Page 1/1

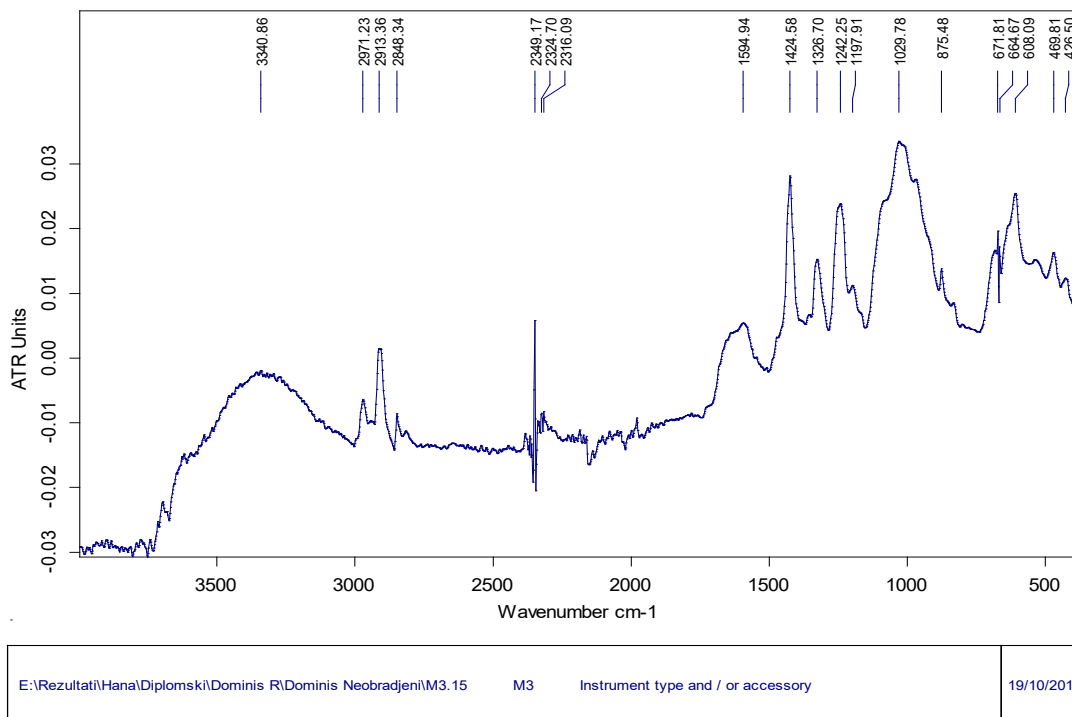
Slika 10.15. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neogradjeni\M3.14	M3	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
---	----	------------------------------------	------------

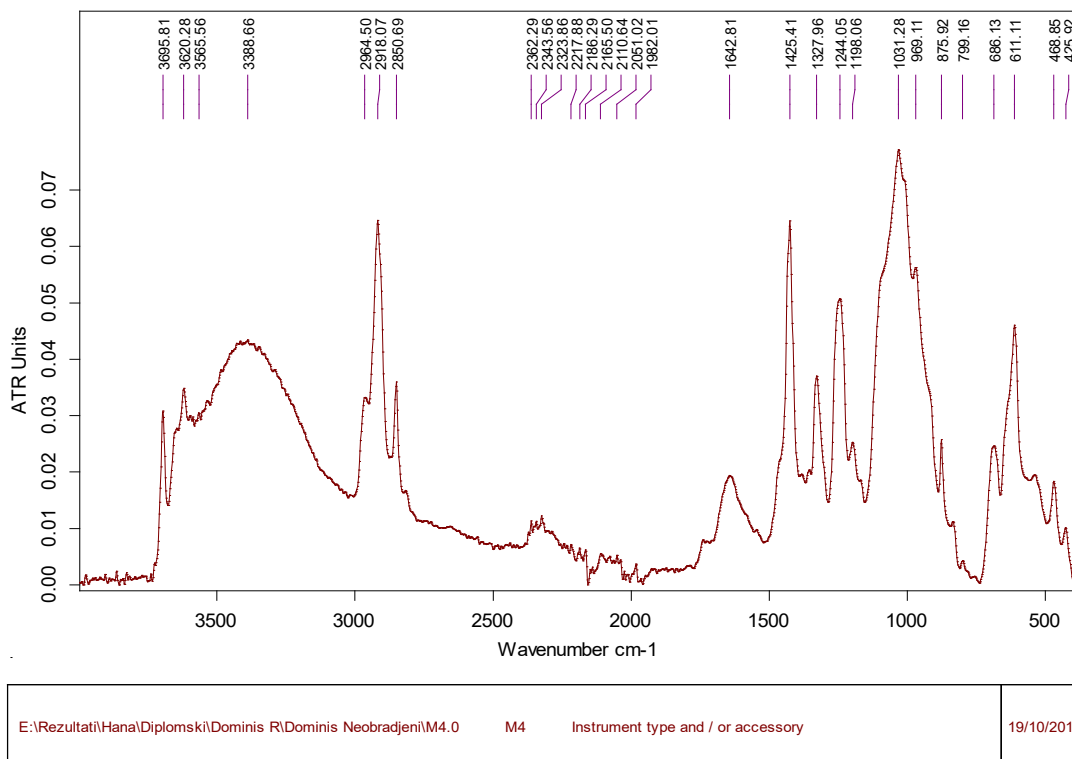
Page 1/1

Slika 10.16. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



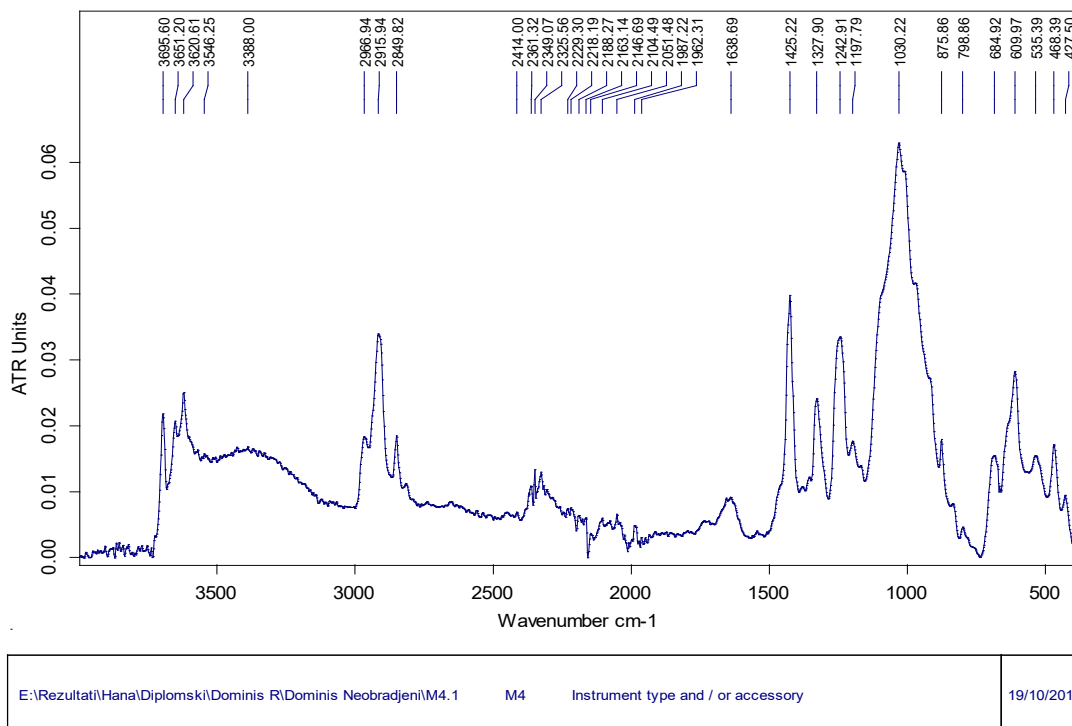
Page 1/1

Slika 10.17. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



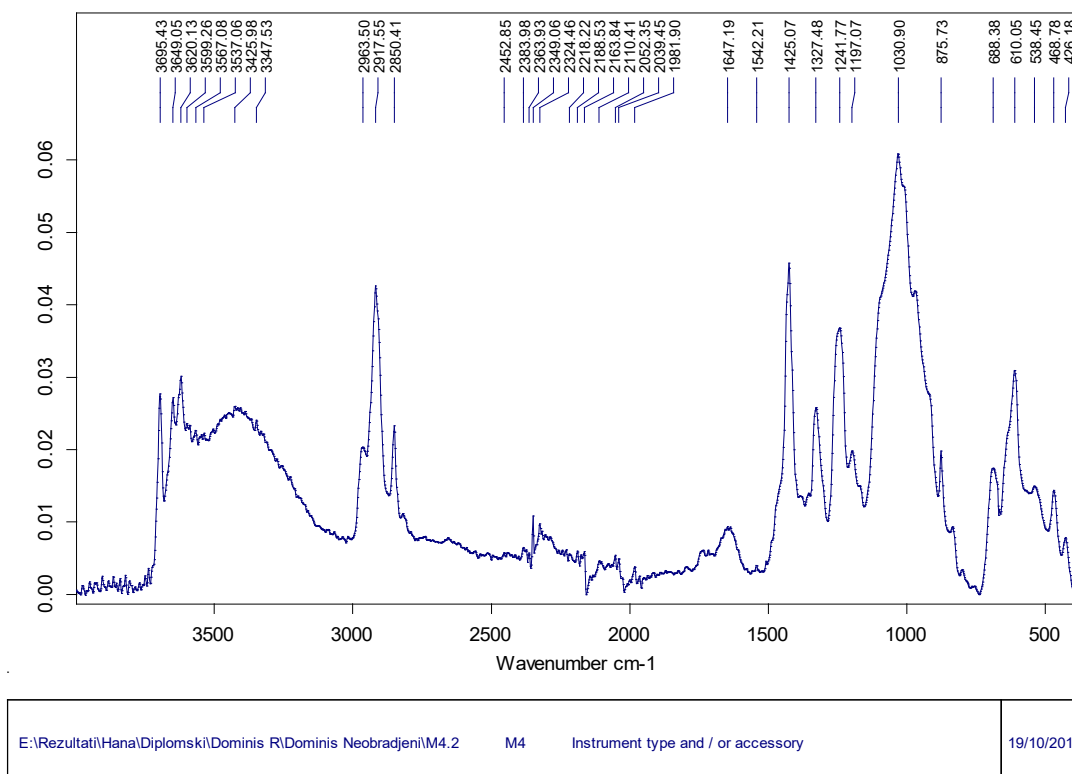
Page 1/1

Slika 10.18. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



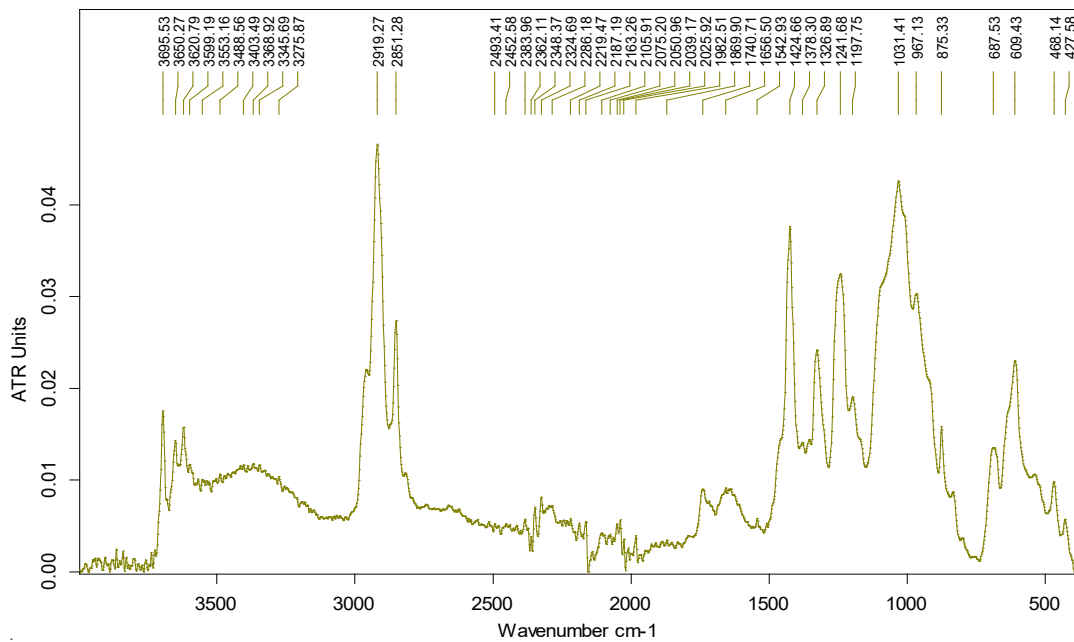
Page 1/1

Slika 10.19. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



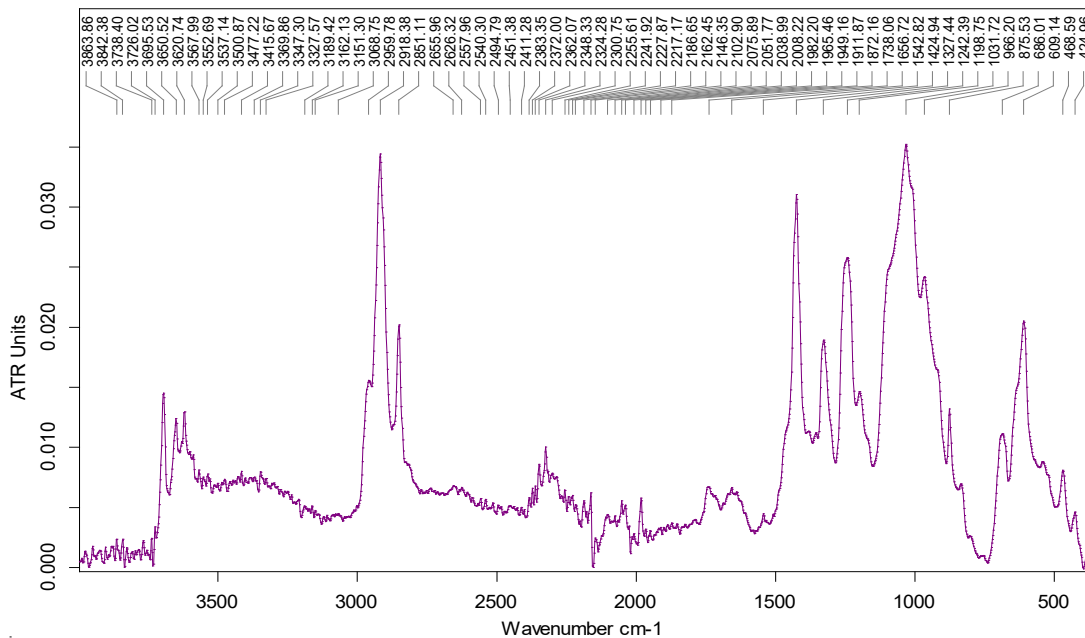
Page 1/1

Slika 10.20. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



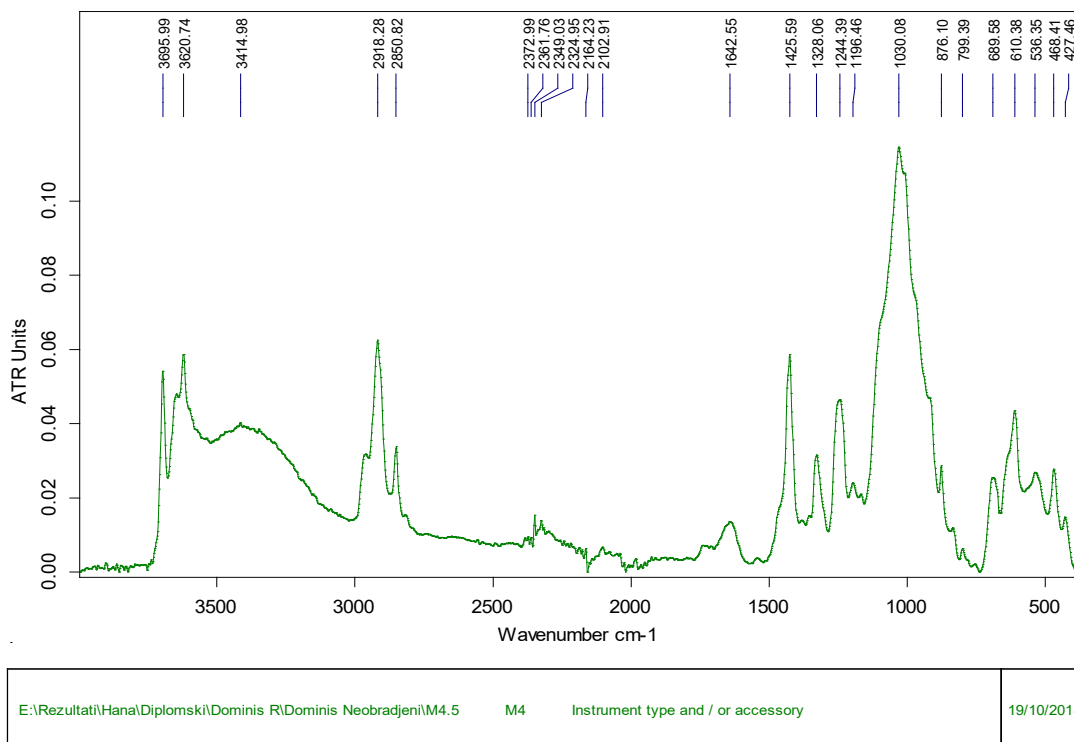
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M4.3	M4	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

Slika 10.21. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



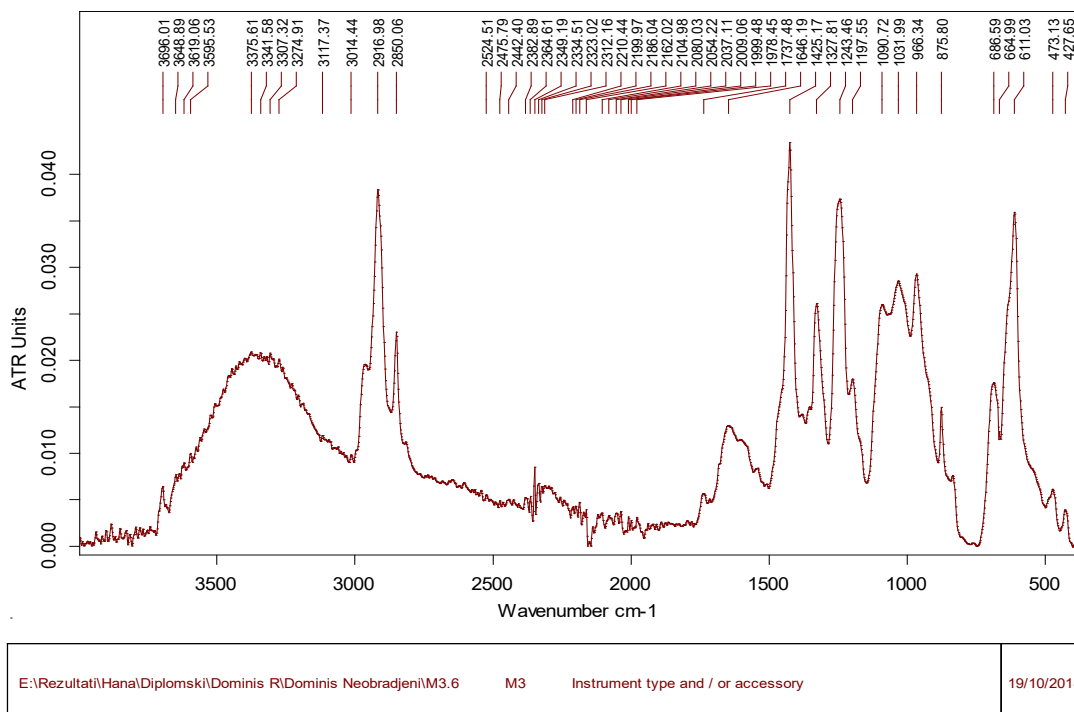
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M4.4	M4	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

Slika 10.22. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



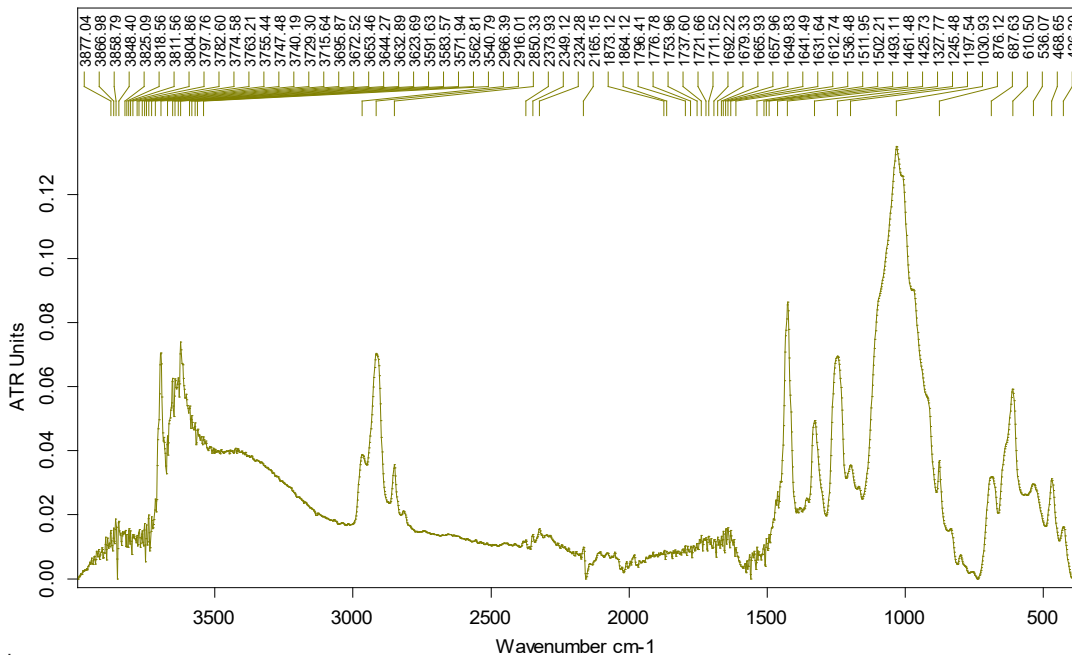
Page 1/1

Slika 10.23. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



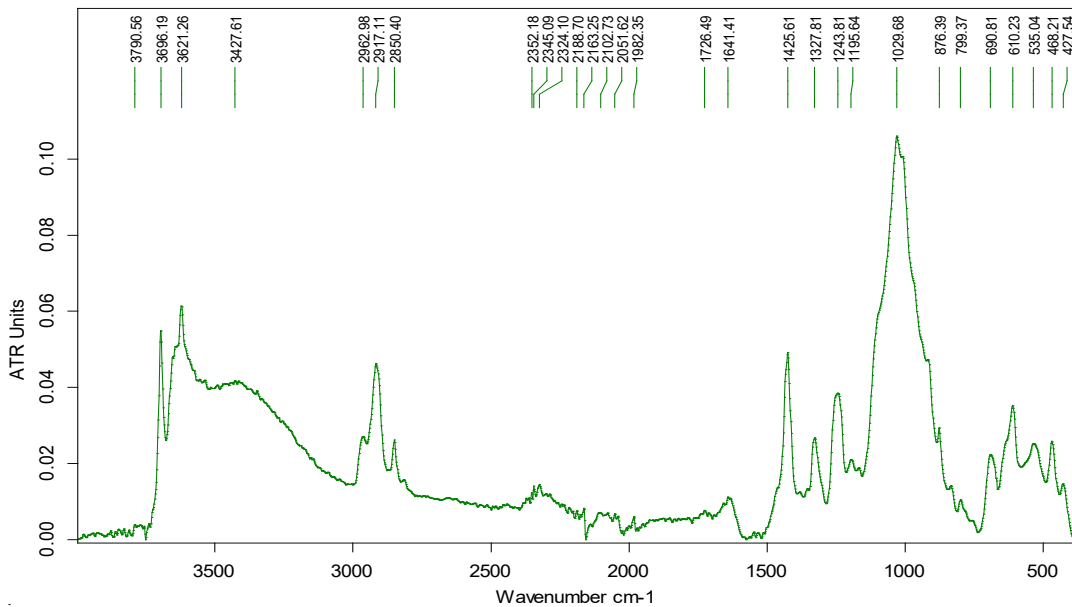
Page 1/1

Slika 10.24. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



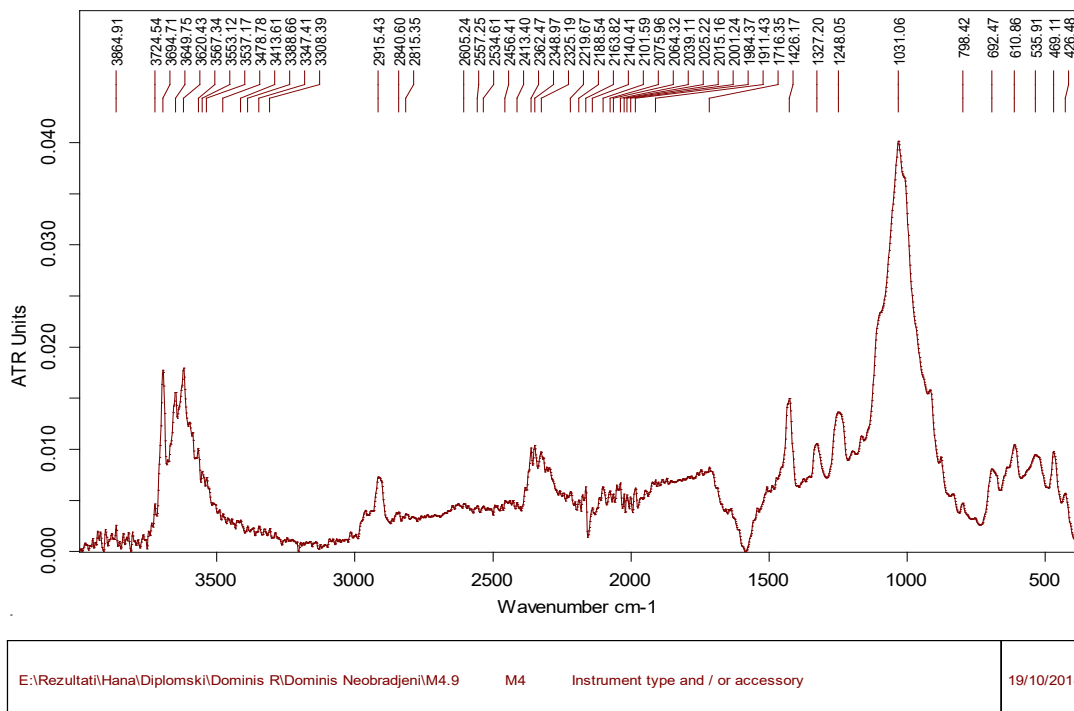
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M4.7	M4	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

Slika 10.25. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

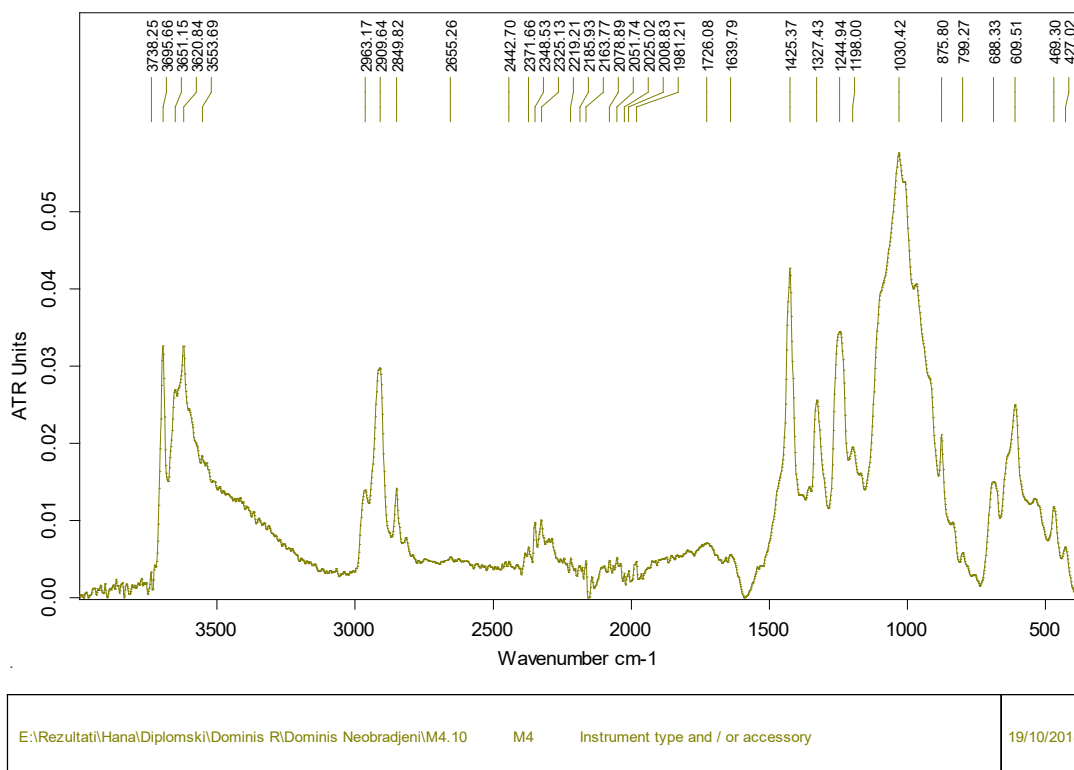


E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M4.8	M4	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

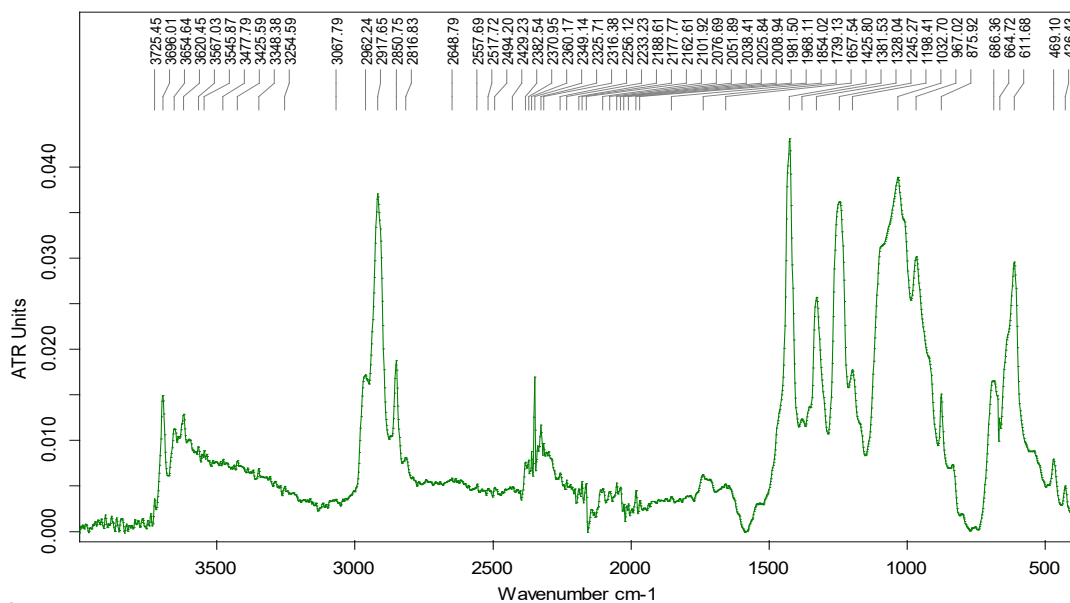
Slika 10.26. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



Slika 10.27. EVA FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



Slika 10.28. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobrađjeni\M4.11	M4	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
---	----	------------------------------------	------------

Slika 10.29. PVC FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

11. Tabla 2

Slika 11.1. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S113 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.2. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S113 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.3. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S113 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.4. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.5. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.6. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.7. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.8. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.9. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.10. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.11. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.12. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.13. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

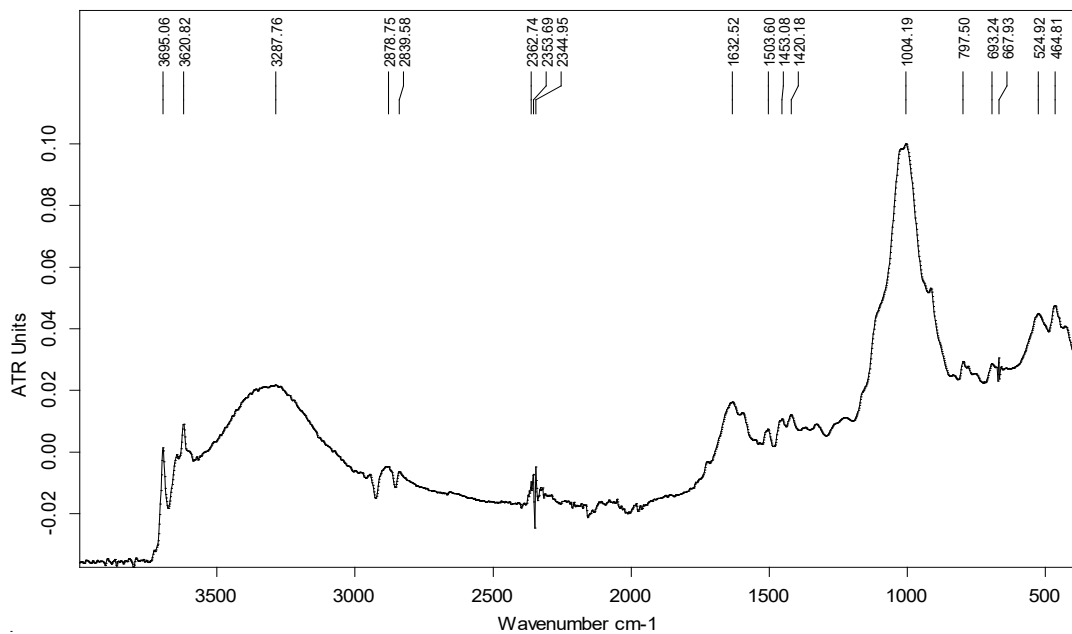
Slika 11.14. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.15. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.16. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 11.17. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

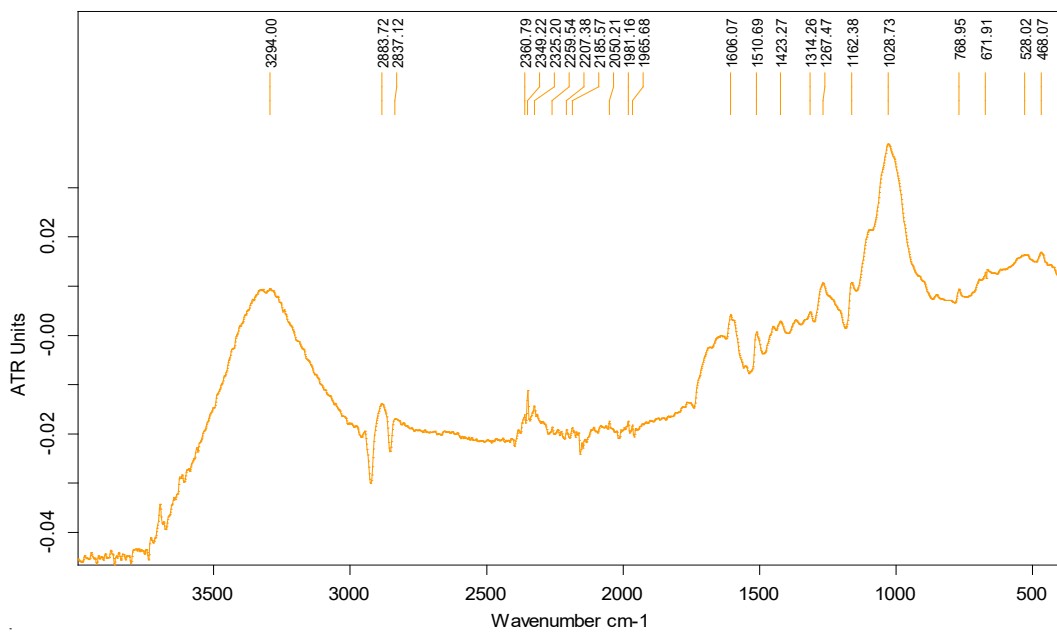
TABLA 2



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M2.1	M2	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

Page 1/1

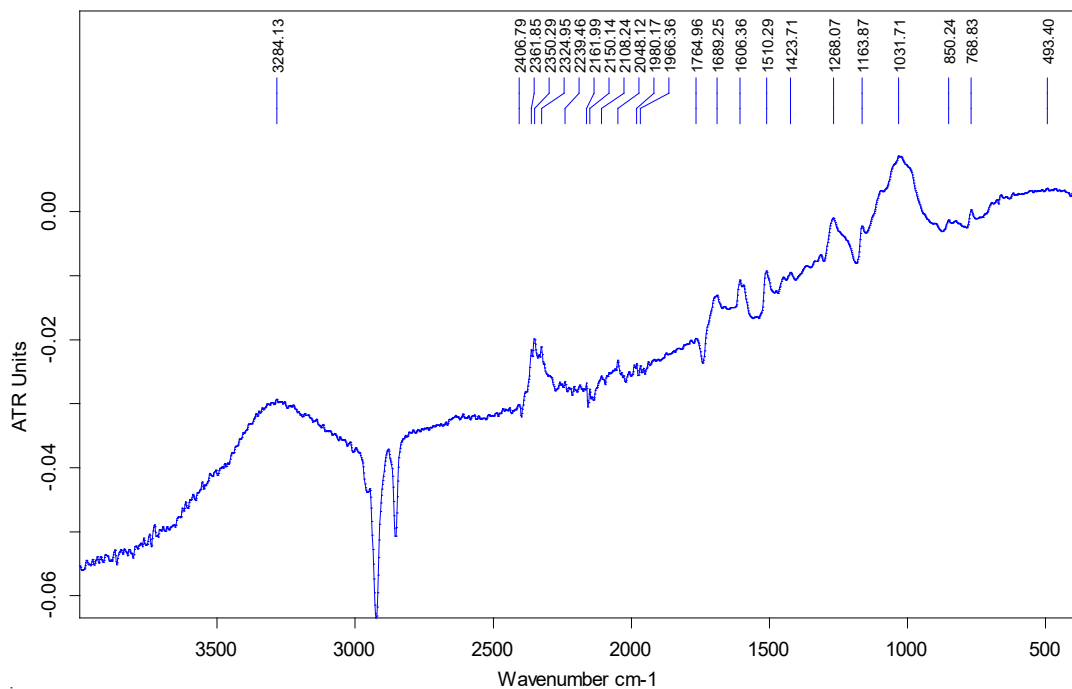
Slika 11.1. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S113 frakcije veće od 1 mm



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M2.2	M2	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

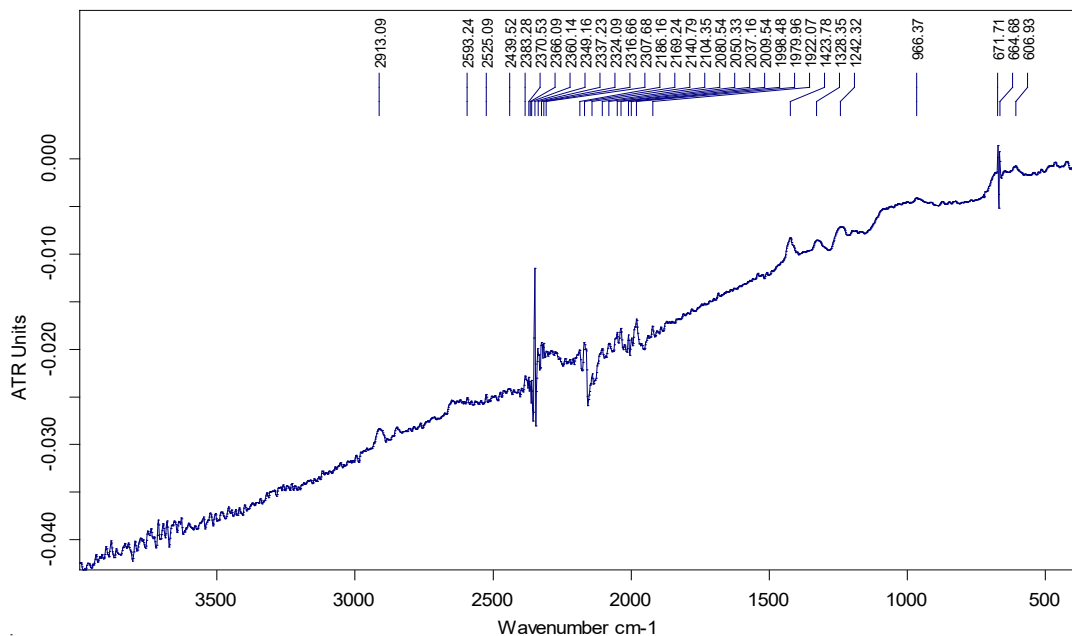
Page 1/1

Slika 11.2. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S113 frakcije veće od 1 mm



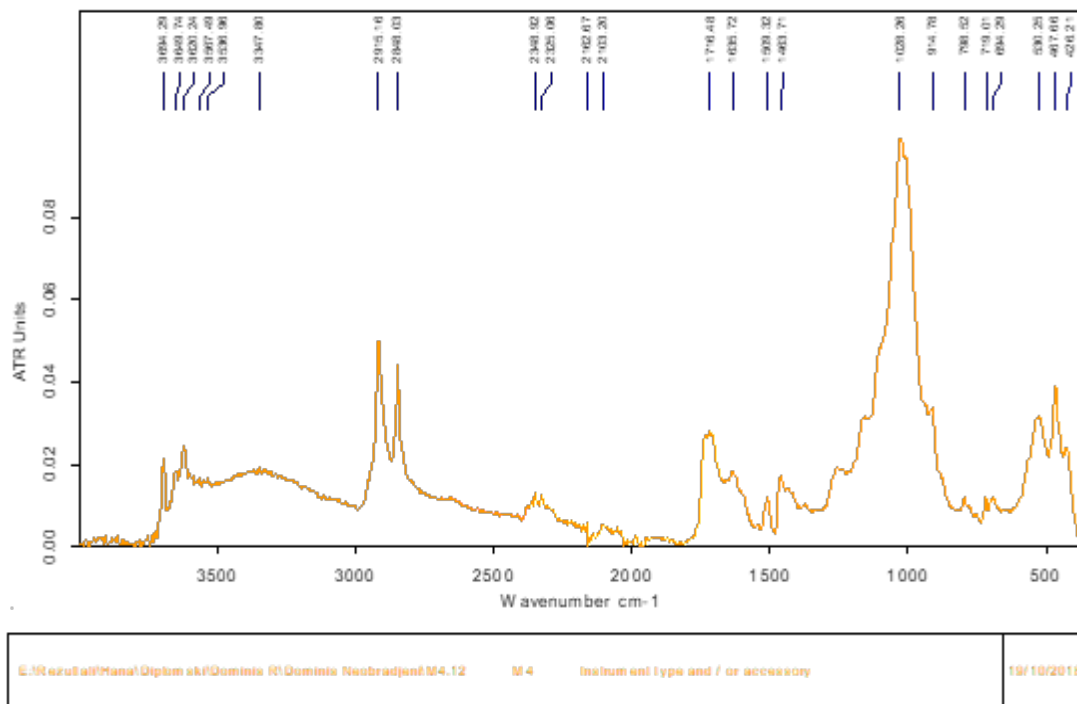
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neogradjeni\M2.3	M2	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

Slika 11.3. Neidentificiran FTIR - ATR spekter čestice jezgre S113 frakcije veće od 1 mm



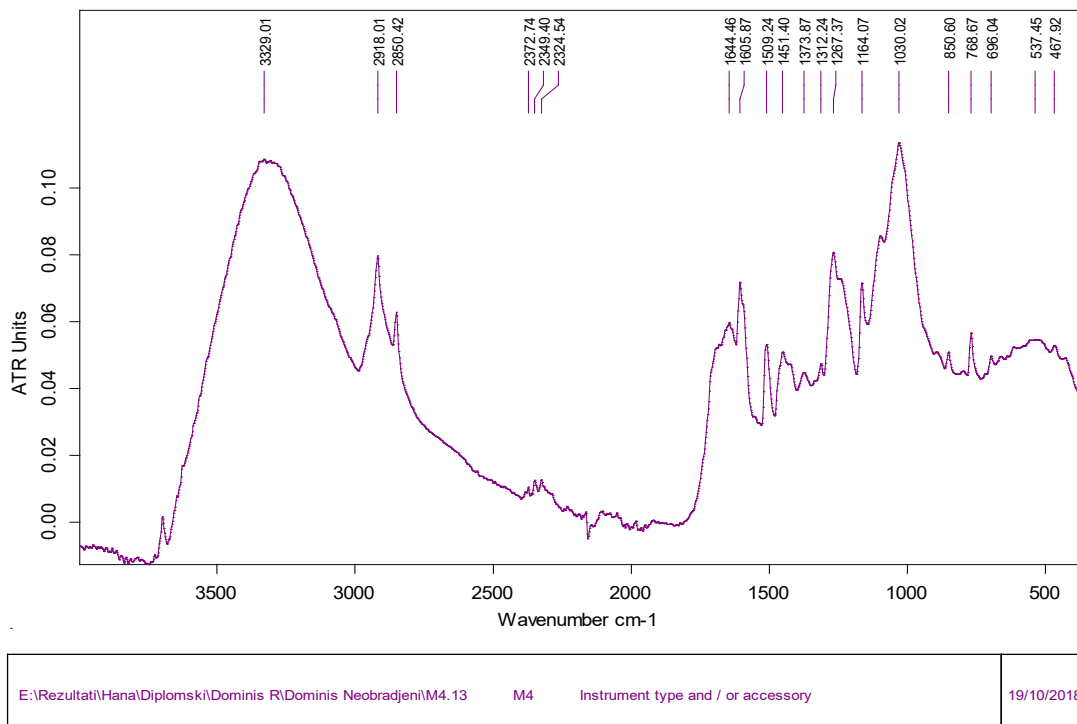
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neogradjeni\M3.0	M3	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

Slika 11.4. Neidentificiran FTIR - ATR spekter čestice jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



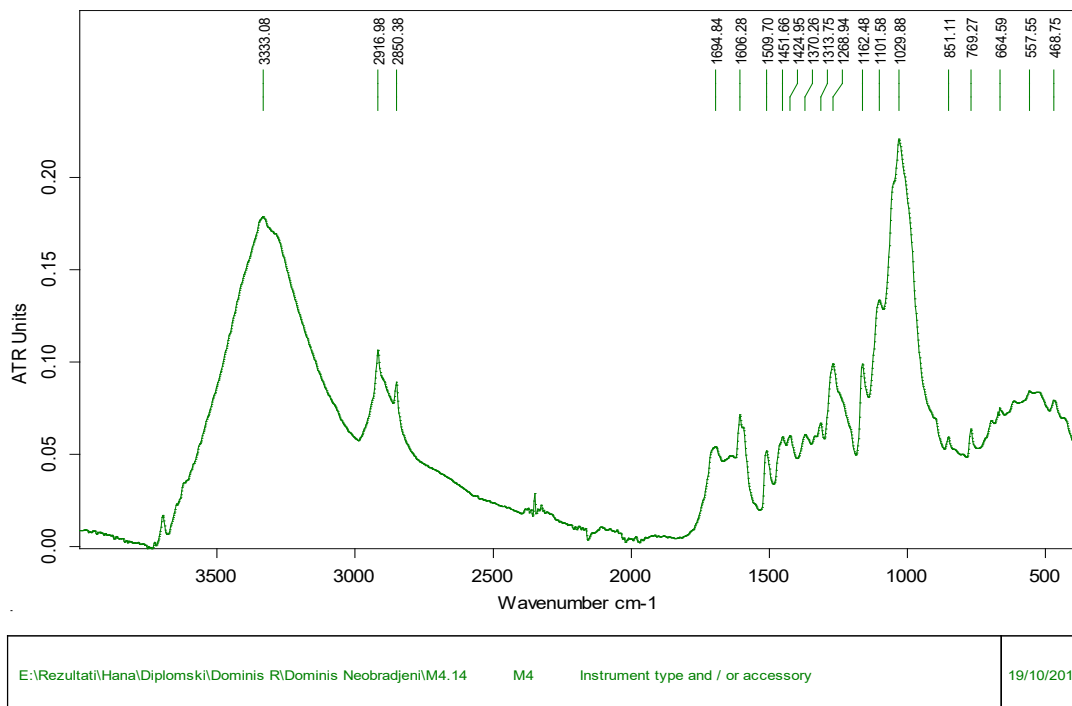
Page 1/1

Slika 11.5. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



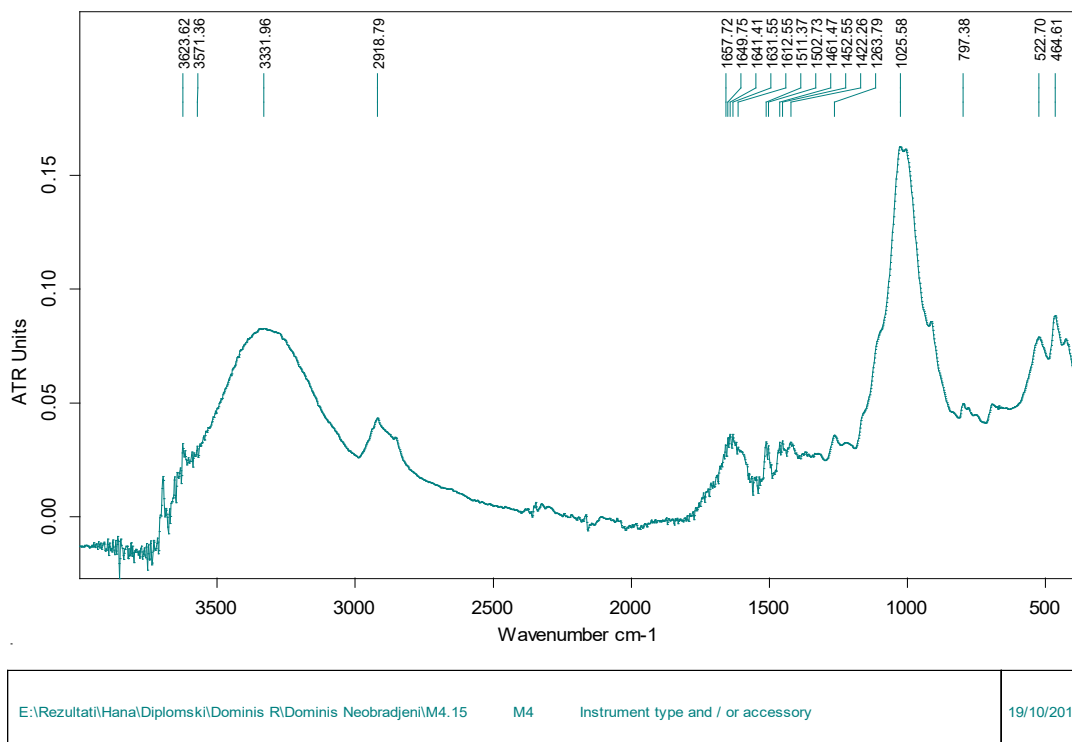
Page 1/1

Slika 11.6. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



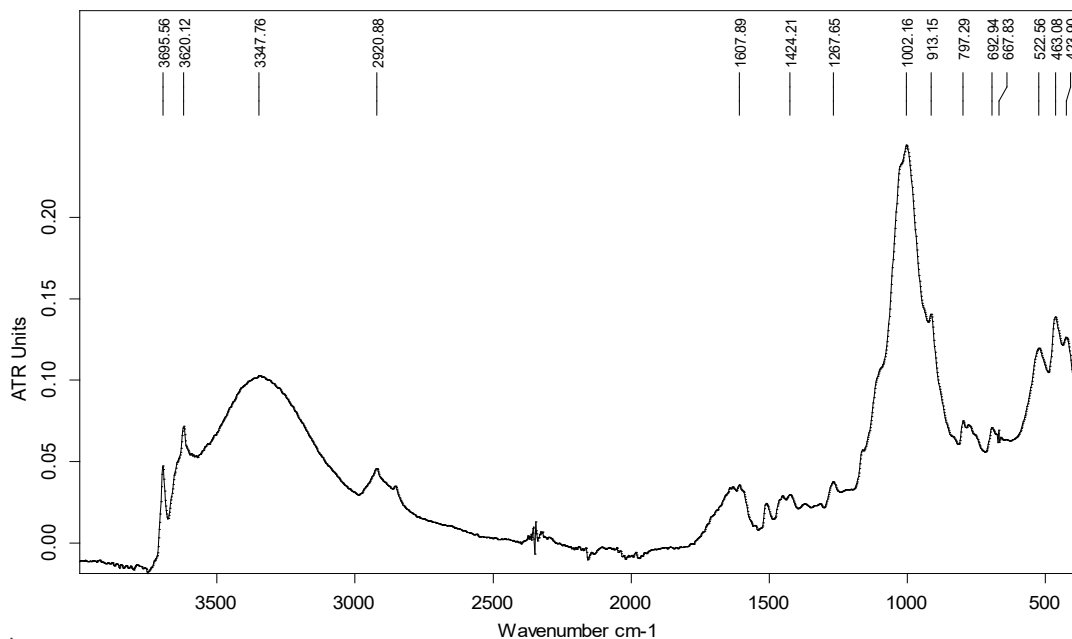
Page 1/1

Slika 11.7. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



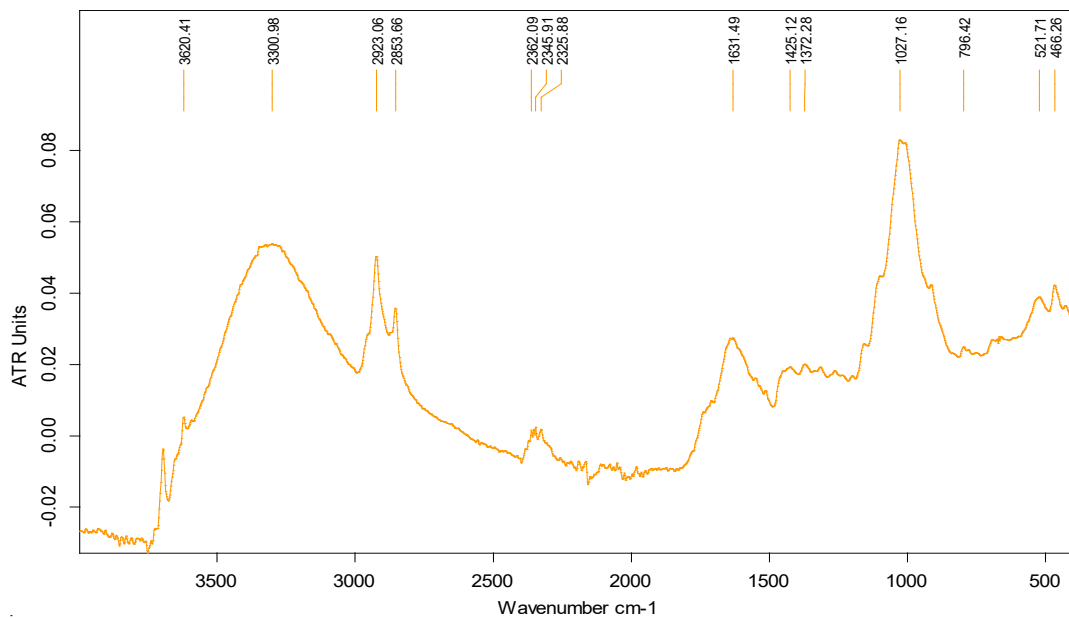
Page 1/1

Slika 11.8. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



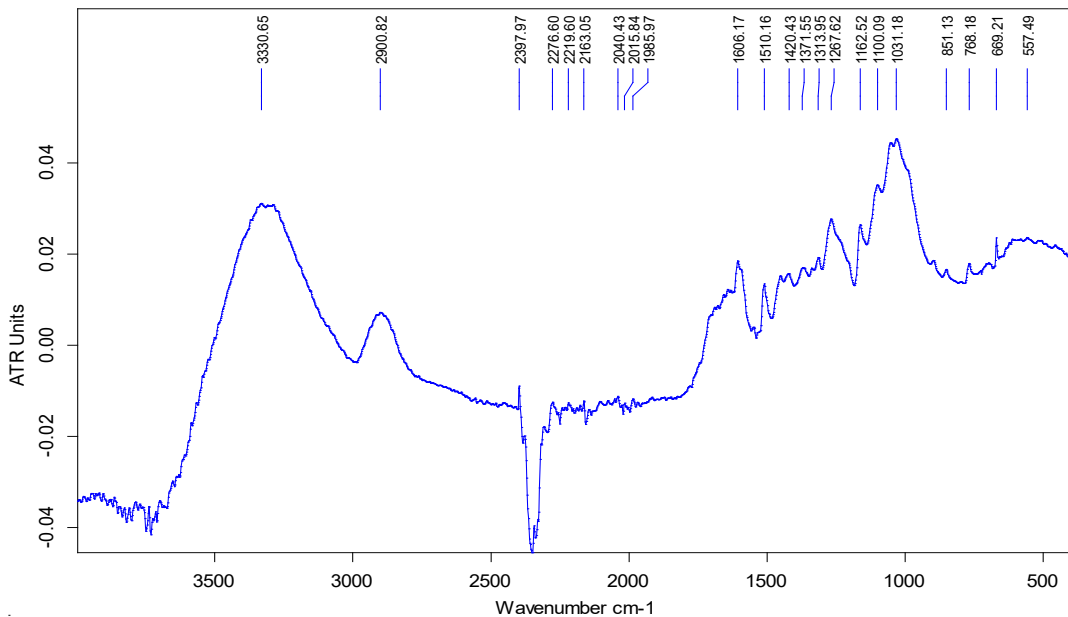
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M4.16	M4	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
---	----	------------------------------------	------------

Slika 11.9. Neidentificiran FTIR - ATR spekter čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



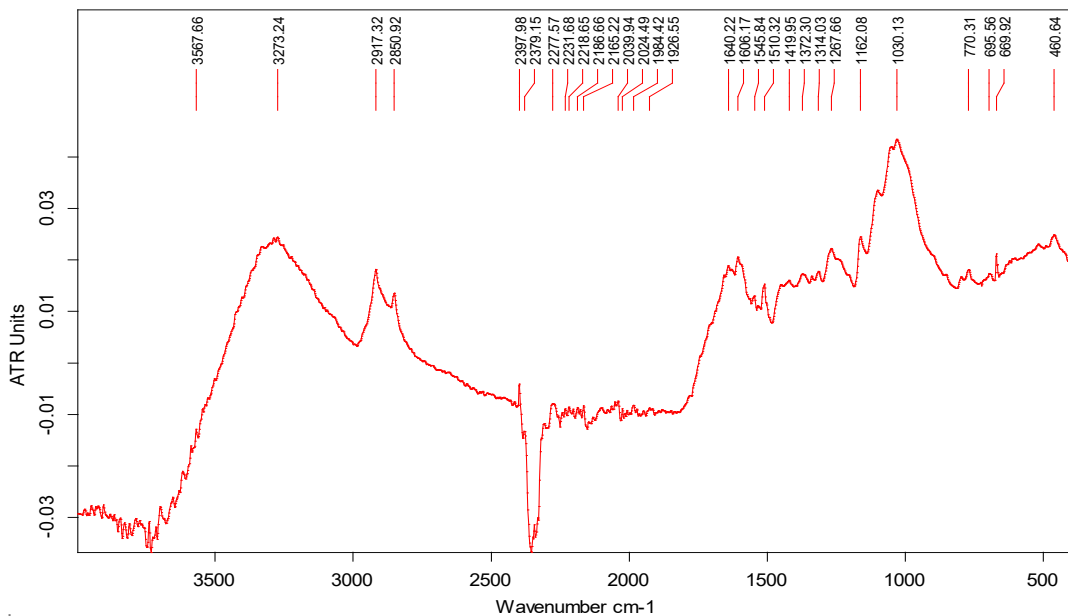
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M4.17	M4	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
---	----	------------------------------------	------------

Slika 11.10. Neidentificiran FTIR - ATR spekter čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



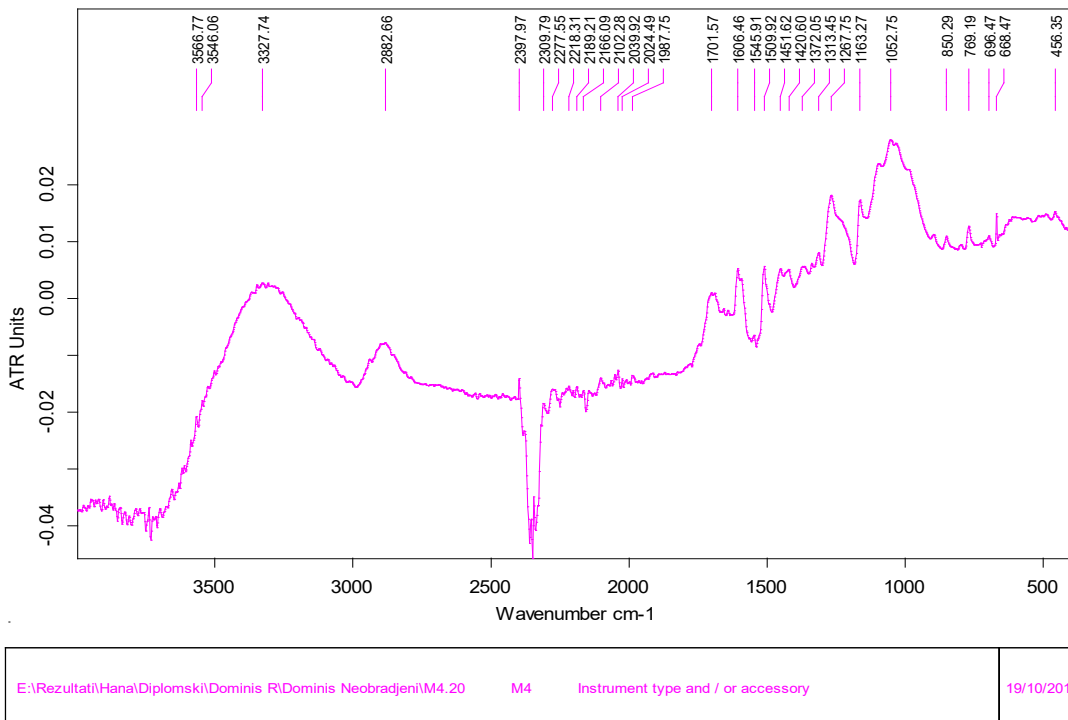
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M4.18	M4	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
---	----	------------------------------------	------------

Slika 11.11. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



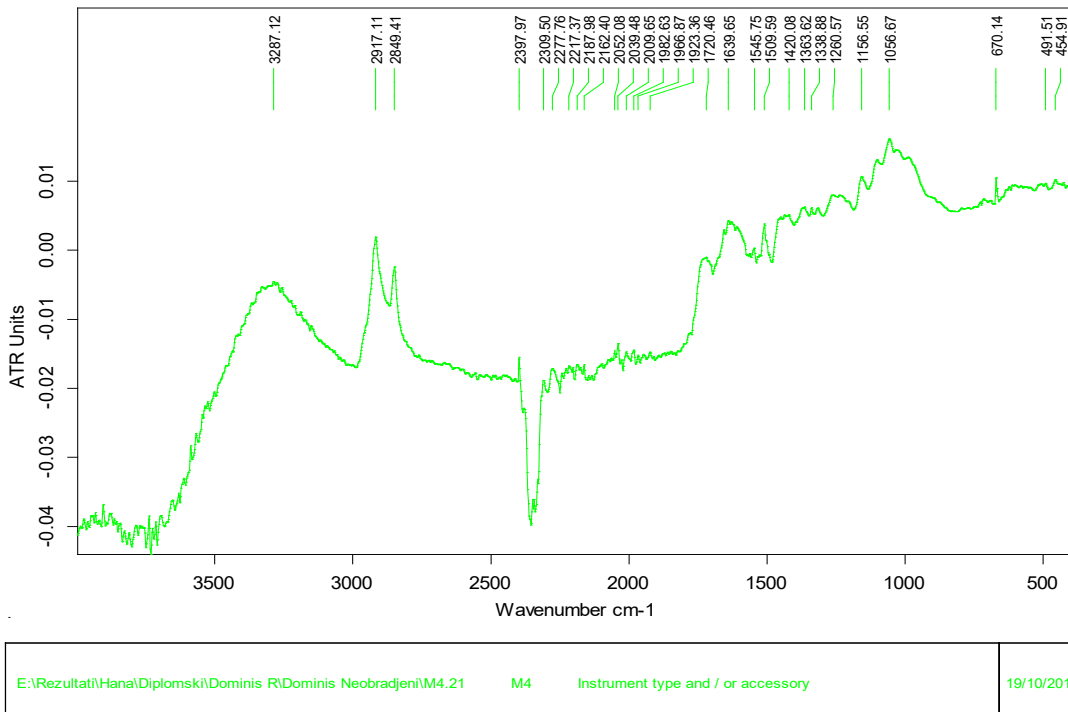
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M4.19	M4	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
---	----	------------------------------------	------------

Slika 11.12. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



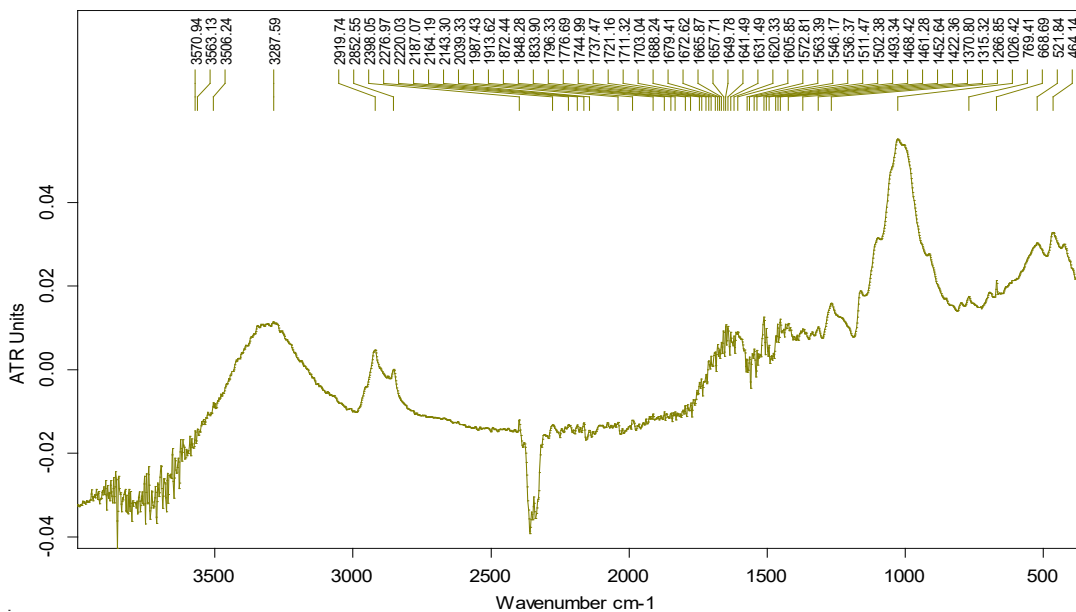
Page 1/1

Slika 11.13. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



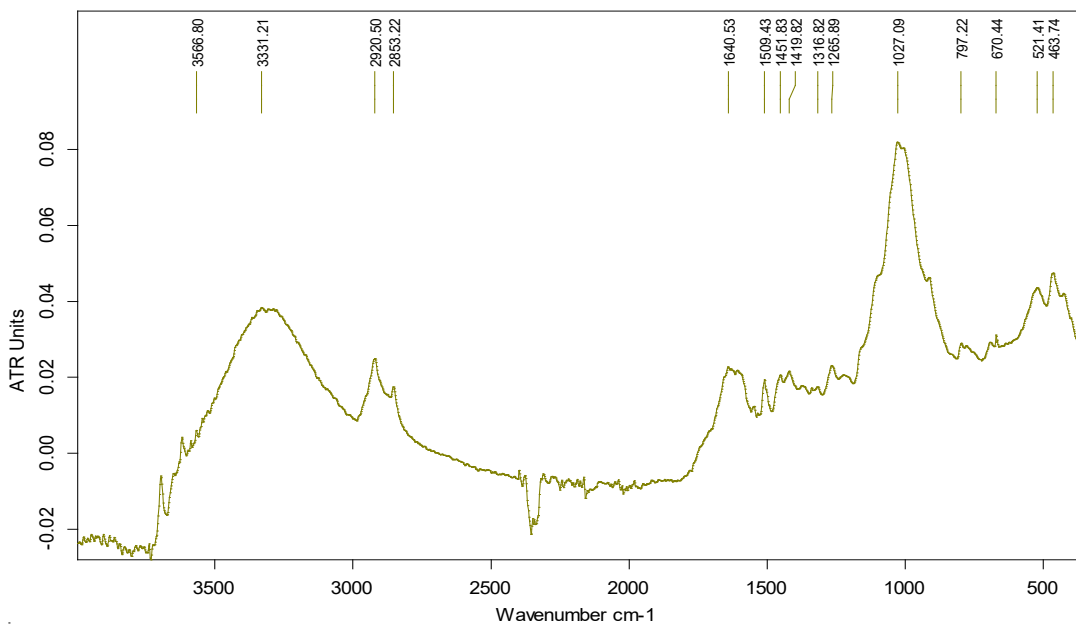
Page 1/1

Slika 11.14. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



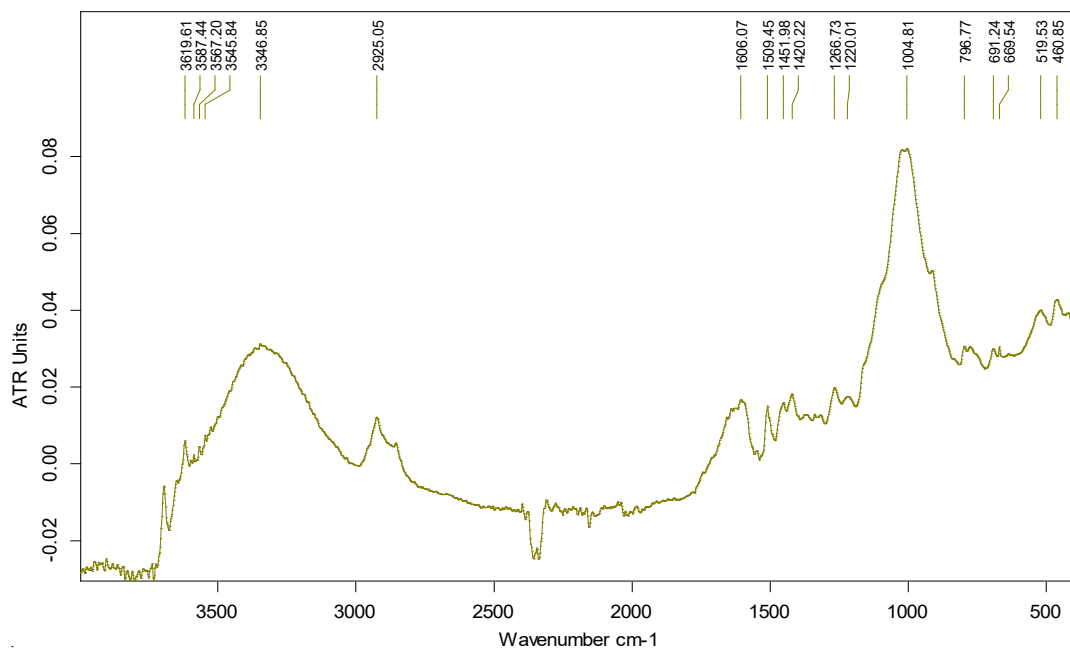
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\IM4.22	M4	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

Slika 11.15. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\IM4.23	M4	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
--	----	------------------------------------	------------

Slika 11.16. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobradjeni\M4.24	M4	Instrument type and / or accessory	19/10/2018
---	----	------------------------------------	------------

Slika 11.17. Neidentificiran FTIR - ATR spektar čestice jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

12. Tabla 3

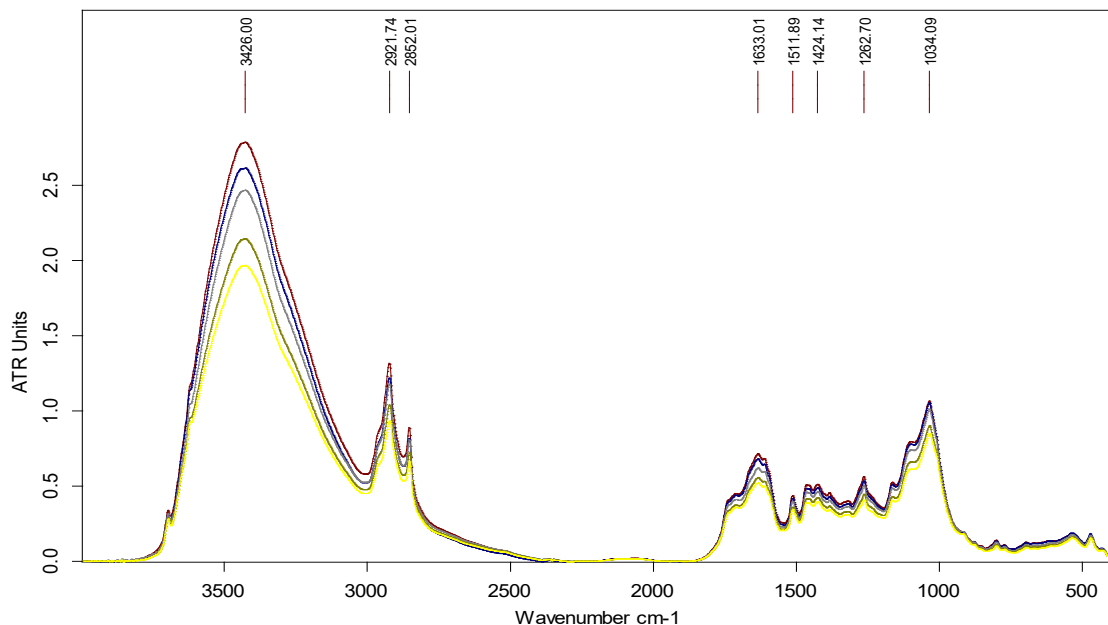
Slika 12.1. Neidentificiran FTIR - KBr spektar uzorka jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

Slika 12.2. PVC+EVA FTIR - KBr spektar uzorka jezgre i103 frakcije veće od 1 mm

Slika 12.3. PVC FTIR – KBr spektar uzorka jezgre S113 frakcije veće od 1 mm

Slika 12.4. PVC+EVA FTIR - KBr spektar uzorka jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

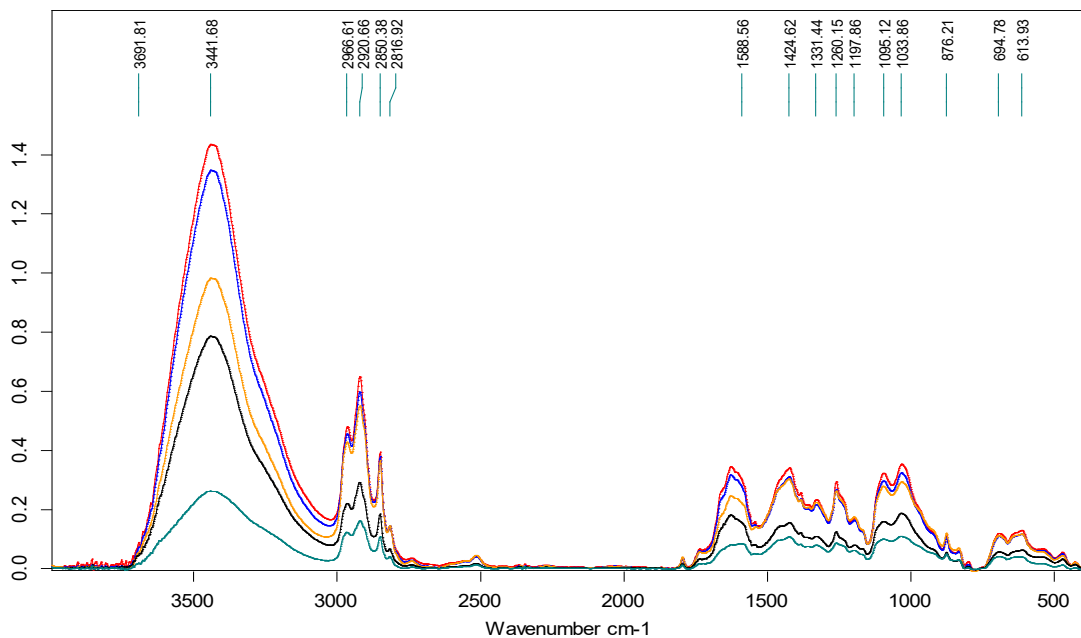
TABLA 3



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM2.org.0	IM2.org	Instrument type and / or accessory	23/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM2.org.1	IM2.org	Instrument type and / or accessory	23/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM2.org.2	IM2.org	Instrument type and / or accessory	23/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM2.org.3	IM2.org	Instrument type and / or accessory	23/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM2.org.4	IM2.org	Instrument type and / or accessory	23/10/2018

Page 1/1

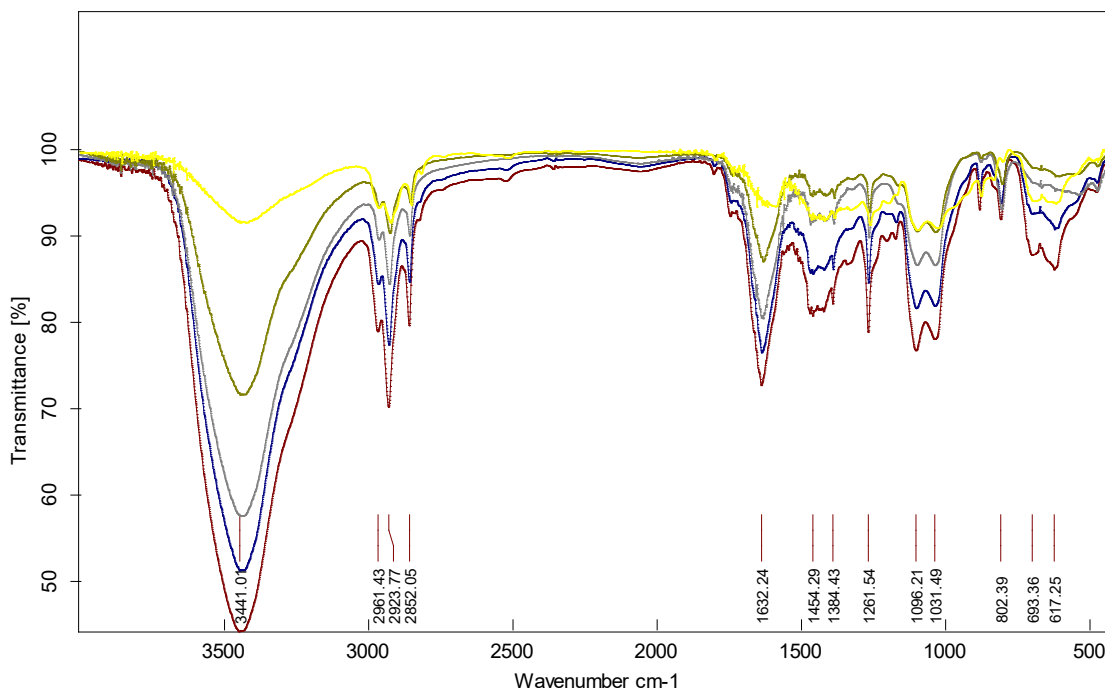
Slika 12.1. Neidentificiran FTIR - KBr spektar uzorka jezgre S112 frakcije veće od 1 mm



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM3.0	IM3	Instrument type and / or accessory	23/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM3.1	IM3	Instrument type and / or accessory	23/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM3.2	IM3	Instrument type and / or accessory	23/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM3.3	IM3	Instrument type and / or accessory	23/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM3.4	IM3	Instrument type and / or accessory	23/10/2018

Page 1/1

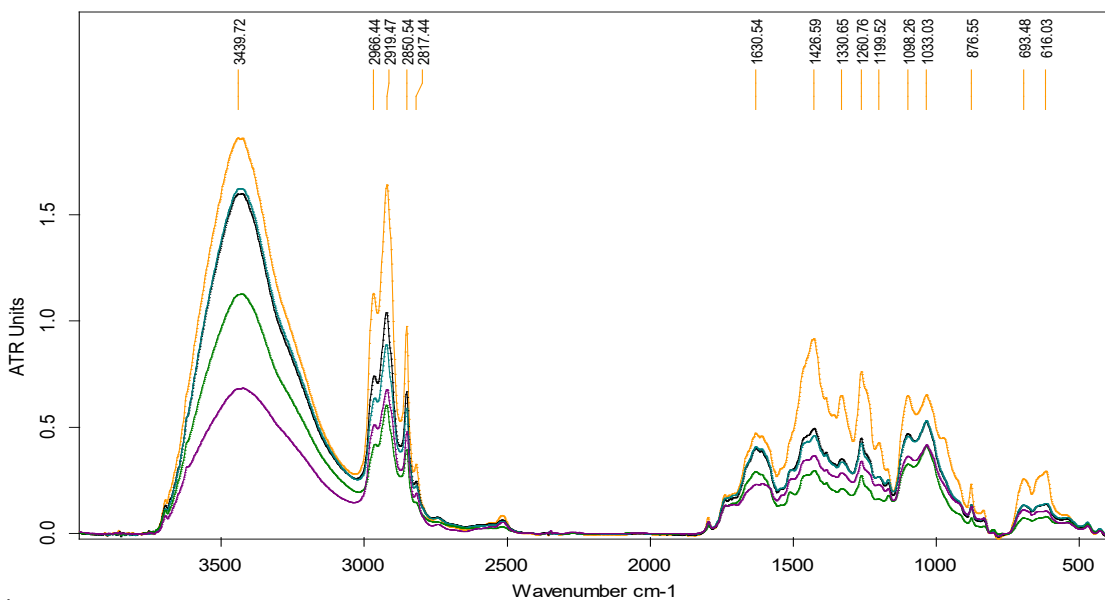
Slika 12.2. 12.2. PVC+EVA FTIR - KBr spektar uzorka jezgre i103 frakcije veće od 1 mm



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM5.0	IM5	Instrument type and / or accessory	07/11/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM5.1	IM5	Instrument type and / or accessory	07/11/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM5.2	IM5	Instrument type and / or accessory	07/11/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM5.3	IM5	Instrument type and / or accessory	07/11/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM5.4	IM5	Instrument type and / or accessory	07/11/2018

Page 1/1

Slika 12.3. PVC FTIR – KBr spektar uzorka jezgre S113 frakcije veće od 1 mm



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM2 plastika.0	IM2 plastika	Instrument type and / or accessory	23/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM2 plastika.1	IM2 plastika	Instrument type and / or accessory	23/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM2 plastika.2	IM2 plastika	Instrument type and / or accessory	23/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM2 plastika.3	IM2 plastika	Instrument type and / or accessory	23/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradieni\IM2 plastika.4	IM2 plastika	Instrument type and / or accessory	23/10/2018

Page 1/1

Slika 12.4. PVC+EVA FTIR - KBr spektar uzorka jezgre S112 frakcije veće od 1 mm

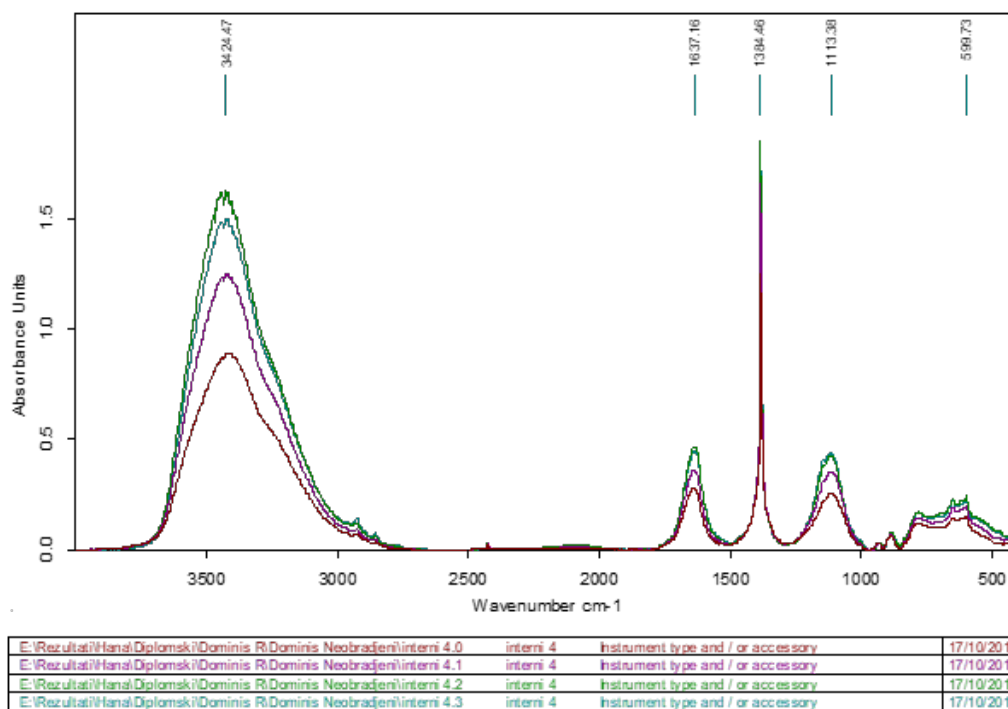
13. Tabla 4

Slika 13.1. FTIR - KBr spektar uzorka jezgre S113 frakcije od 1 mm do 63 μm

Slika 13.2. FTIR - KBR spektar uzorka jezgre i102 frakcije od 1 mm do 63 μm preklopljen s KBr-om

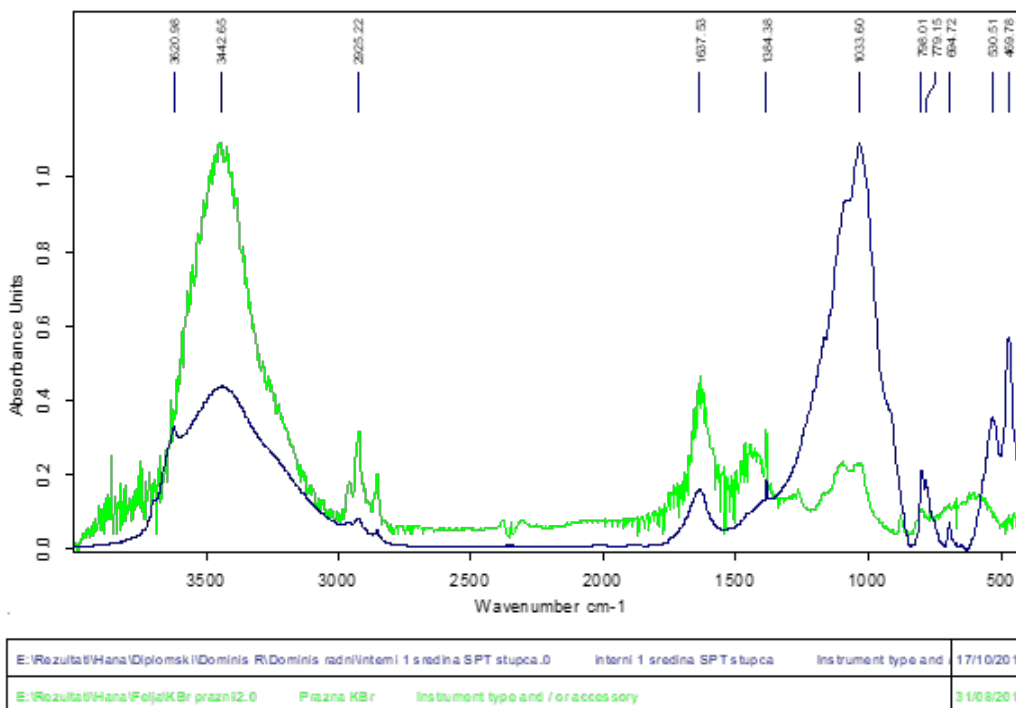
Slika 13.3. FTIR - KBr spektar uzorka jezgre i103 frakcije od 1 mm do 63 μm

TABLA 4



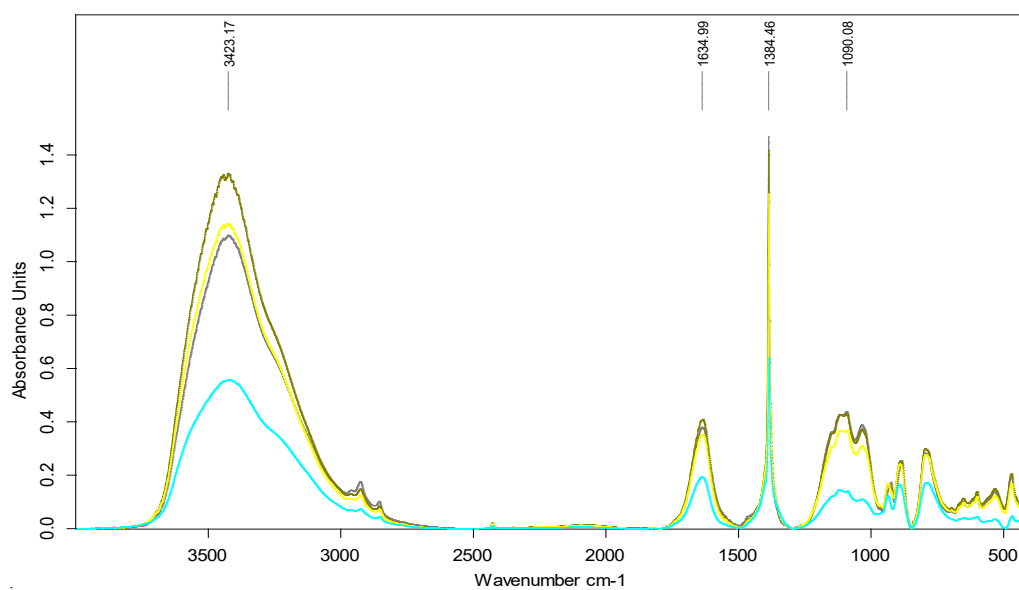
Page 1/1

Slika 13.1. FTIR - KBr spektar uzorka jezgre S113 frakcije od 1 mm do 63 μm



Page 1/1

Slika 13.2. FTIR - KBR spektar uzorka jezgre i102 frakcije od 1 mm do 63 μm preklapljen s KBr-om



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobrađeni\interni 5.0	interni 5	Instrument type and / or accessory	16/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobrađeni\interni 5.1	interni 5	Instrument type and / or accessory	16/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobrađeni\interni 5.2	interni 5	Instrument type and / or accessory	16/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobrađeni\interni 5.3	interni 5	Instrument type and / or accessory	16/10/2018

Page 1/1

Slika 13.3. FTIR - KBr spektar uzorka jezgre i103 frakcije od 1 mm do 63 μ m

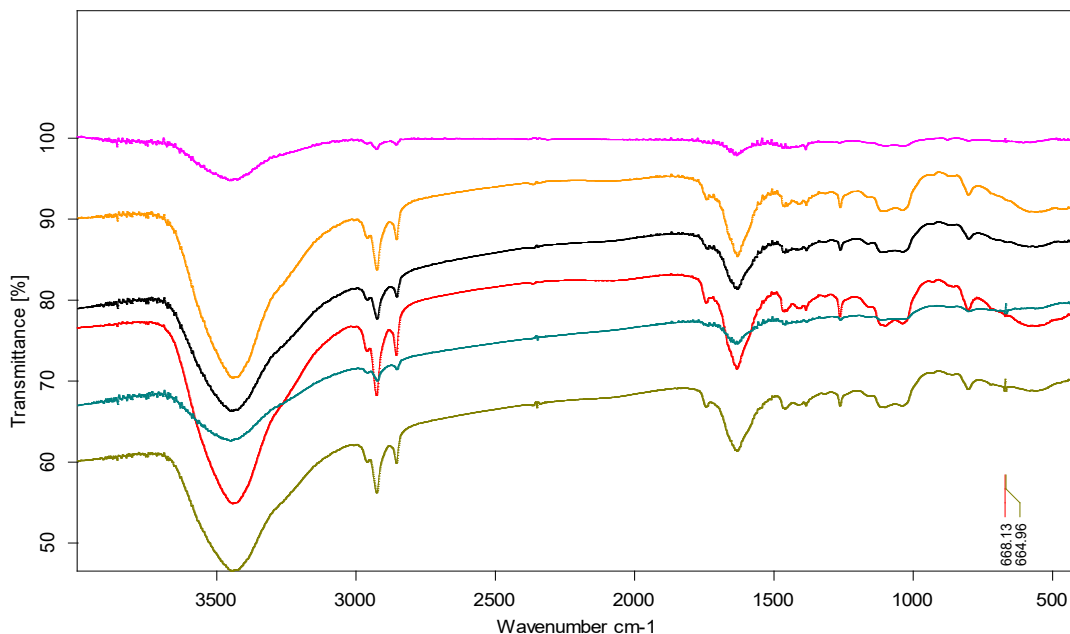
14. Tabla 5

Slika 14.1. FTIR – KBr spektar uzorka jezgre S112 frakcije manje od 63 μm

Slika 14.2. FTIR – KBr spektar uzorka jezgre S113 frakcije manje od 63 μm

Slika 14.3. FTIR - KBr spektar uzorka jezgre i103 frakcije manje od 63 μm

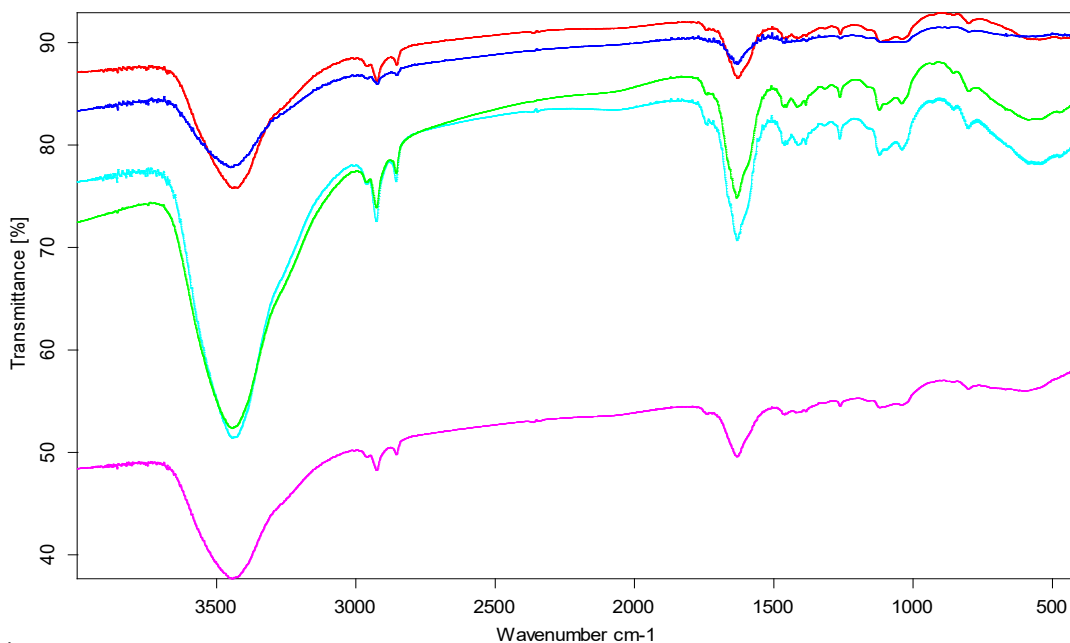
TABLA 5



F:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradjeni\D6_0	D6	Instrument type and / or accessory	10/10/2018
F:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradjeni\D6_1	D6	Instrument type and / or accessory	10/10/2018
F:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradjeni\D6_2	D6	Instrument type and / or accessory	10/10/2018
F:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradjeni\D6_3	D6	Instrument type and / or accessory	10/10/2018
F:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradjeni\D6_4	D6	Instrument type and / or accessory	10/10/2018
F:\Rezultati\Hana\Felja\KBr_prazni\2_0	Prazna KBr	Instrument type and / or accessory	31/08/2018

Page 1/1

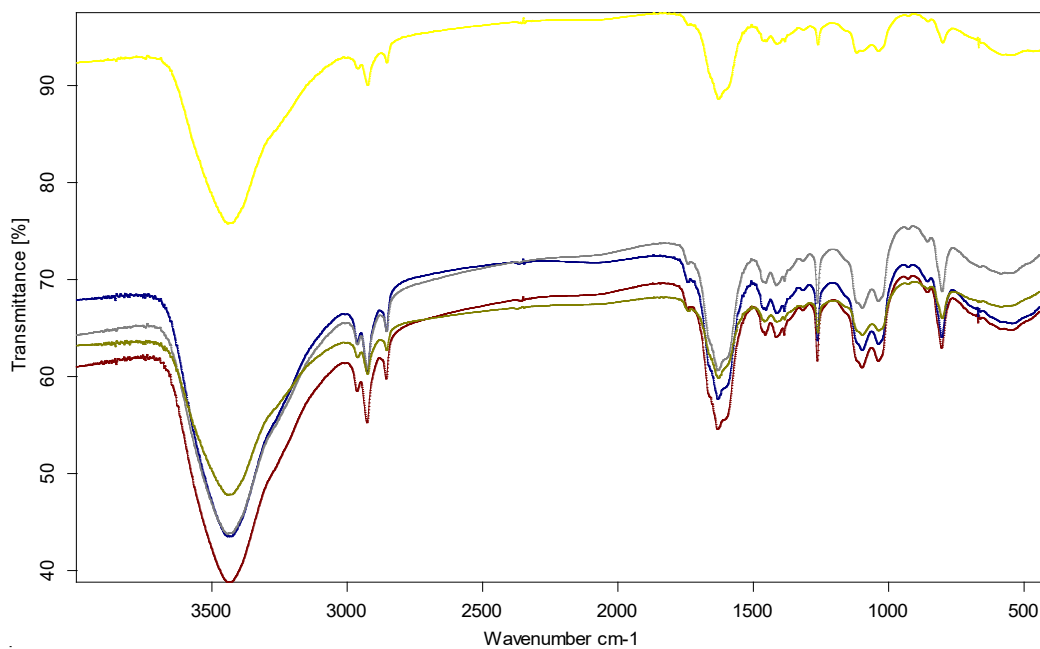
Slika 14.1. FTIR – KBr spektar uzorka jezgre S112 frakcije manje od 63 μm



F:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradjeni\D10_0	D10	Instrument type and / or accessory	11/10/2018
F:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradjeni\D10_1	D10	Instrument type and / or accessory	11/10/2018
F:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradjeni\D10_2	D10	Instrument type and / or accessory	11/10/2018
F:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradjeni\D10_3	D10	Instrument type and / or accessory	11/10/2018
F:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis_R\Dominis_Neobradjeni\D10_4	D10	Instrument type and / or accessory	11/10/2018

Page 1/1

Slika 14.2. FTIR – KBr spektar uzorka jezgre S113 frakcije manje od 63 μm



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobrađeni\D8.0	D8	Instrument type and / or accessory	10/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobrađeni\D8.1	D8	Instrument type and / or accessory	10/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobrađeni\D8.2	D8	Instrument type and / or accessory	10/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobrađeni\D8.3	D8	Instrument type and / or accessory	10/10/2018
E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Dominis R\Dominis Neobrađeni\D8.4	D8	Instrument type and / or accessory	10/10/2018

Page 1/1

Slika 14.3. FTIR - KBr spektar uzorka jezgre i103 frakcije manje od 63 μm