

Koncentracije metala u tragovima u morskoj vodi i na mikroplastici u sedimentu plaže Mala Martinska kod Šibenika

Matekalo, Renata

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:217:989701>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Renata Matekalo

**KONCENTRACIJE METALA U TRAGOVIMA
U MORSKOJ VODI I NA MIKROPLASTICI U
SEDIMENTU PLAŽE MALA MARTINSKA KOD
ŠIBENIKA**

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Renata Matekalo

**KONCENTRACIJE METALA U TRAGOVIMA
U MORSKOJ VODI I NA MIKROPLASTICI U
SEDIMENTU PLAŽE MALA MARTINSKA KOD
ŠIBENIKA**

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. Vlado Cuculić

Zagreb, 2021.

ZAHVALE

Zahvaljujem dr. sc. Vladi Cuculiću na mentorstvu, kao i na predloženoj temi diplomskoga rada, koji je izrađen u sklopu projekta IP-2019-04-5832 i sufinanciran od strane Hrvatske zaklade za znanost. Također, zahvaljujem na brojnim savjetima, pomoći i uloženoj trudu u tijeku nastajanja ovoga rada.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Hani Fajković na mentorstvu, brojnim savjetima, uloženoj trudu, strpljenju i pomoći pri izradi diplomskoga rada.

Zahvaljujem dipl. inž. Štefci Kampić na pomoći pri radu u laboratoriju mineraloško-petrografskoga zavoda.

Posebno zahvaljujem svojoj obitelji, naročito roditeljima, koji su moj studij učinili mogućim i bili mi uvijek najveća podrška.

Zahvaljujem prijateljima na razumijevanju i velikoj podršci, bez kojih period studiranja ne bi ostao u tako lijepom sjećanju.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

KONCENTRACIJE METALA U TRAGOVIMA U MORSKOJ VODI I NA MIKROPLASTICI U SEDIMENTU PLAŽE MALA MARTINSKA KOD ŠIBENIKA

Renata Matekalo

Rad je izrađen na: Mineraloško-petrografskom zavodu, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a i u Laboratoriju za fizičku kemiju tragova, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb u sklopu diplomskog studija Geologija zaštite okoliša

Sažetak: Metali u tragovima su u okolišu prisutni u malim, ali mjerljivim količinama, no s obzirom da su nerazgradivi, njihova akumulacija može imati negativan utjecaj na okoliš. Cilj diplomskog rada bio je odrediti vrste mikroplastike koje se nalaze u frakcijama sedimenta, zatim odrediti koncentracije Zn, Cd, Pb i Cu koji se adsorbiraju na površinu mikroplastike iz morskog okoliša, te koncentracije tih istih metala u morskoj vodi. Mikroplastika je analizirana tehnikom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, ATR metodom. Od 30 uzoraka mikroplastike snimljenih pomoću FTIR-a, za 23 se moglo odrediti kojoj vrsti plastike pripadaju, a od ta 23 uzorka 10 ih pripada polistirenu (PS), 10 polipropilenu (PP), 2 polietilenu visoke gustoće (HDPE) i 1 polietilenu niske gustoće (LDPE). Metoda koja je korištena pri mjerenju koncentracije metala je diferencijalna pulsna voltometrija anodnog otapanja. Od navedenih metala Zn pokazuje najveću sposobnost adsorpcije na površinu mikroplastike, a Cd najmanju. Mjereni metali (osim Cd) pokazuju veću sposobnost adsorpcije na uzorke koji su sadržavali samo polistiren, u odnosu na uzorke koji su sadržavali miješanu mikroplastiku. Maseni udjeli metala koji se adsorbiraju na površinu mikroplastike odgovaraju masenim udjelima metala u čistim i umjereno opterećenim sedimentima hrvatskoga Jadrana. Maseni udjeli Zn, Pb i Cu su obrnuto proporcionalni veličini frakcija. Izuzetak je frakcija veća od 4 mm (uzorci s miješanom mikroplastikom i uzorci sa stiroporom), gdje su maseni udjeli metala veći nego u frakcijama 2-4 i 1-2 mm. Koncentracije svih metala (otopljene i ukupne frakcije) u morskoj vodi na lokaciji Mala Martinska značajno su povišene u odnosu na koncentracije izmjerene u kontrolnom uzorku na postaji Jadrija.

Ključne riječi: metali, voltometrija, koncentracija, mikroplastika, FTIR, ATR

Rad sadrži: 78+XVIII stranica, 41 slika, 10 tablica, 77 literaturnih navoda, 1 prilog

Jezik izvornika: Hrvatski

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

Mentor(i): doc. dr. sc. Hana Fajković, docent, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
dr. sc. Vlado Cuculić, viši znanstveni suradnik, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Hana Fajković
prof. dr. sc. Marijan Kovačić
doc. dr. sc. Kristina Pikelj

Datum završnog ispita: 22.02.2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

TRACE METALS CONCENTRATIONS IN SEAWATER AND ON MICROPLASTIC PARTICLES FROM MALA MARTINSKA BEACH SEDIMENTS NEAR ŠIBENIK

Renata Matekalo

Thesis completed in: Division of mineralogy and petrology, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a and Laboratory for physical chemistry of traces, Division for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb where the work on the thesis was carried out in the context of the graduate study of Environmental geology

Abstract: Although trace metals are present in the environment in small, but measurable quantities, they are non-degradable and their accumulation can produce negative effects on the environment. In this graduate thesis, type of microplastics in sediment samples was determined, and after that, both the amounts of Zn, Cd, Pb and Cu adsorbed on microplastics surface, and their concentrations in seawater were measured. Microplastic particles were analysed using Fourier-transform infrared spectroscopy method in ATR mode. From 30 samples that were analysed using this technique, 23 samples gave spectrums that were comparable with spectrums from the data-base, and from those 23 samples, 10 of them showed spectrum characteristic for polystyrene (PS), 10 for polypropylene (PP), 2 for high-density polyethylene (HD-PE) and 1 for low-density polyethylene (LD-PE). Analytical method used for measuring amounts of metals was differential pulse anodic stripping voltammetry. Considering all measured metals, Zn showed the highest adsorption capacity, while Cd demonstrated the lowest adsorption capacity on microplastics surfaces. Except Cd, metals showed higher adsorption capacity for samples that contained only polystyrene microplastics particles in regards to samples that contained mixed microplastics. Mass fractions of trace metals that adsorb on microplastics surface were in the range of metals mass fractions in unpolluted and moderately affected sediments of the Croatian Adriatic Sea. The mass fractions of Zn, Pb and Cu increased with decreasing plastic particle size. Exception is fraction larger than 4 mm, both mixed and polystyrene samples, where the amounts of metals were higher compared to particles of 2-4 mm and 1-2 mm. Concentrations of all trace metals (both dissolved and total) in seawater at Mala Martinska location were significantly higher compared to the control sample from Jadrija sampling point.

Keywords: metals, voltammetry, concentration, microplastics, FTIR, ATR

Thesis contains: 78+XVIII pages, 41 figures, 10 tables, 77 references, 1 inset

Original in: Croatian

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

Supervisor(s): Hana Fajković, Ph.D., Assistant Professor, Faculty of Science, Zagreb
Vlado Cuculić, Ph.D., Senior Research Associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

Reviewers: Hana Fajković, Ph.D., Assistant Professor
Marijan Kovačić, Ph.D., Full Professor
Kristina Pikelj, Ph.D., Assistant Professor

Date of the final exam: February 22, 2021.

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. Plastika	1
1.2. Mikroplastika	2
1.2.1. Izvori i rasprostranjenost mikroplastike u okolišu	4
1.2.2. Postojane organske onečišćujuće tvari	6
1.2.3. Adsorpcija metala u tragovima na površinu mikroplastike	6
1.2.4. Monitoring mikroplastike	7
1.2.5. Razvoj novih metoda pri monitoringu i analizi mikropastike	9
2. Pregled dosadašnjih istraživanja u svijetu i Hrvatskoj	11
2.1. Istraživanja u svijetu	11
2.2. Istraživanja u Hrvatskoj	14
3. Područje istraživanja	18
4. Materijali i metode	21
4.1. Uzorkovanje sedimenta i priprema uzoraka za analizu	22
4.2. Separacija mikroplastike na temelju gustoće	25
4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	28
4.4. Izrada baze podataka	31
4.5. Uklanjanje organskih nečistoća iz frakcija	33
4.6. Priprema uzoraka za mjerenje koncentracije metala u tragovima	34
4.7. Diferencijalna pulsna voltometrija anodnog otapanja	39
5. Rezultati	46
5.1. Mikroplastika izdvojena iz sedimenta	46
5.2. Usporedba spektara čestica mikroplastike prije i nakon tretiranja vodikovim peroksidom	52
5.3. Usporedba spektara plastike iz baze podataka prije i nakon tretiranja	53

vodikovim peroksidom.....	53
5.4. Rezultati voltametrijskoga mjerenja	57
6. Rasprava	60
7. Zaključak	65
8. Literatura.....	67
9. Internetski izvori	74
10. Popis slika	75
11. Popis tablica	78
12. PRILOG.....	VII

1. Uvod








1.1. Plastika

Zadnjih nekoliko desetljeća, kontaminacija Zemlje plastičnim otpadnom postala je veliki razlog zabrinutosti među znanstvenicima, političarima i općenito javnosti. Brojka koja to potvrđuje je preko 300 milijuna tona plastike koja se proizvede svake godine, od čega je 50% one koja se koristi u jednokratnoj uporabi, dok je s druge strane, ovisno o vrsti plastike za njezinu razgradnju potrebno i do nekoliko stotina godina. Od tih 300 milijuna tona, između 5 i 13 milijuna tona se svake godine nađe u oceanima i morima (Jambeck et al., 2015).

Pojam plastika obuhvaća različite vrste sintetskih polimernih spojeva. Postoje dvije vrste polimera, a to su prirodni ili biopolimeri koji nastaju biosintezom u živim organizmima (primjerice škrob, celuloza, bjelančevine), te sintetski proizvedeni polimeri. Sintetski polimeri su organski materijali (tvari) koji nastaju sintezom niskomolekulskih tvari (monomera) pri čemu nastaju makromolekule koje se još nazivaju polimeri. Riječ polimer složenica je dviju riječi grčkog podrijetla: *poli* što znači mnogo i *meros* što znači dio, a prvi put je spomenuta 1833. godine kada je švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius tako nazvao spojeve koji se sastoje od slijeda istovrsnih jedinica, odnosno mera (Hrnjak-Murčić, 2016).

Plastični materijal prema sastavu dijeli se na: polietilen (PE), polipropilen (PP), polietilentereftalat ili poliester (PET), polivinilklorid (PVC) i polistiren (PS). Osim ovih najpoznatijih pet vrsta plastike postoji i: polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), najlon (PA), celulozni acetat (CA) i ostalo. Slika 1. prikazuje najčešće korištene vrste sintetskih polimernih materijala, njihove simbole i upotrebu. Što se tiče šire upotrebe plastičnih materijala, oni su danas vrlo popularni u zrakoplovstvu, automobilskoj industriji, elektrotehnici, komunikacijskim tehnologijama upravo zbog lake zamjene za prirodne materijale i sirovine, niske cijene prerade te dobrih svojstava kao što su: mala masa, različite mogućnosti prerade s ciljanim svojstvima, hidrofobnosti, izdržljivosti i otpornosti na vremenske uvjete, kao i male količine energije potrebne za proizvodnju plastičnih proizvoda (Hrnjak-Murčić, 2016).

Bitna karakteristika plastičnih materijala je gustoća koja ovisi o sastavu same plastike, a može biti manja ili veća od morske vode koja iznosi 1,02 do 1,03 g/L, što u konačnici znači da plastika može plutati na morskoj površini, ako joj je gustoća manja od gustoće morske vode ili tonuti na morsko dno, ako je gustoća plastike veća od gustoće morske vode (Ivar do Sul & Costa, 2014).

1 PETE	2 HDPE	3 PVC	4 LDPE	5 PP	6 PS	7 OTHER
Polietilen teraftalat	Polietilen visoke gustoće	Polivinil klorid	Polietilen male gustoće	Polipropilen	Polistiren	Ostale vrste plastike
Boce za sokove, vodu, ulje	Deterdženti, sredstva za ciscenje, samponi	Folije za hranu, omoti za slatkise	Vrećice za trgovinu, omoti	Igračke, bijela tehnika	Igračke, ambalaža za cd	Ostala plastika, npr. akril, najlon, pleksiglas
						

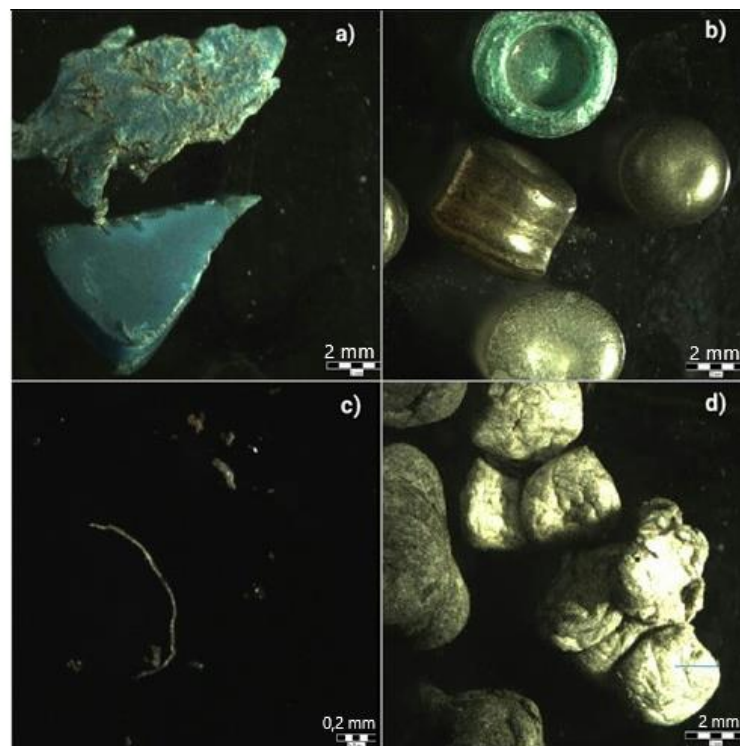
Slika 1. Prikaz najčešće korištenih vrsta polimernih materijala (prilagođeno prema: Internetski izvor 1)

Prvi cilj ovoga diplomskog rada bio je utvrditi je li sediment plaže Mala Martinska koja se nalazi u Šibenskom zaljevu opterećen mikroplastikom. Pri tome je prvo određena prisutnost pojedinih vrsta plastike u sedimentu. Nakon toga, drugi cilj je bio odrediti koncentracije metala u tragovima, točnije, koncentracije cinka (Zn), kadmija (Cd), olova (Pb) i bakra (Cu) koji se adsorbiraju na površinu mikroplastike, te koncentraciju tih istih metala u morskoj vodi na lokacijama plaža Mala Martinska i Jadrija. Konačno, vođena podacima iz literature prema kojima polistiren ima veću sposobnost adsorpcije i lako se mrvi na manje čestice, treći cilj je bio utvrditi postoji li razlika u adsorpciji između uzoraka koji su sadržavali samo polistiren u odnosu na uzorke koji su sadržavali miješanu mikroplastiku.

1.2. Mikroplastika

Nacionalna agencija za istraživanje mora i oceana (eng. *National Oceanic and Atmospheric Administration*, NOAA) u mikroplastiku svrstava plastične čestice manje od 5 mm, dok pojedini autori smatraju da bi se mikroplastika trebala ograničiti na čestice manje od 1 mm (Thompson, 2015). S druge strane, neki autori u mikroplastiku ubrajaju sve plastične čestice manje od 1 cm. Iako se većina autora vodi objavom Nacionalne agencije za istraživanje mora i oceana koja u mikroplastiku svrstava čestice manje od 5 mm, problem nastaje u tome što postoje razne skale koje definiraju granice mikroplastike, zbog čega se često rezultati istraživanja ne mogu uspoređivati. Osim što mikroplastika dolazi u raznim veličinama, pojavljuje se i u

različitim bojama i oblicima (Slika 2.). Neki od tih oblika su: sfere, peleti, nepravilni fragmenti, vlakna, granule i filmovi/ tanke prevlake, a što se tiče boja mikroplastike česte su: crvena, bijela, prozirna, plava, zelena, ljubičasta, žuta i smeđa. Boja mikroplastike može biti ista kao i boja većeg komada plastike iz kojeg je procesom degradacije mikroplastika nastala, ali pod utjecajem fizičkih i kemijskih procesa trošenja može doći i do promjene boje. Studije su pokazale da plastične čestice uzorkovane iz Sjevernog Pacifika pokazuju varijacije veličine u odnosu na boju (Shaw & Day, 1994). Količina plavih i crnih čestica mikroplastike se sa smanjenjem veličine frakcija povećavala, dok se količina bijelih čestica mikroplastike smanjivala sa smanjenjem veličine frakcija, što je u ovoj studiji objašnjeno time da su životinje vjerojatno konzumirale bijelu mikroplastiku malih veličina, mijenjajući ju za fitoplanktone i zooplanktone (Shaw & Day, 1994).



Slika 2. Različiti oblici mikroplastike: a) nepravilni fragmenti, b) peleti, c) vlakna, d) komadi stiropora u obliku sfera

Sve gore navedene karakteristike utječu na ponašanje čestica mikroplastike u okolišu. Primjerice, čestice mikroplastike koje su male gustoće i plutaju na površini vodenoga stupca podložnije su advektivnom transportu od čestica veće gustoće koje tonu. Također, istraživanjima je utvrđeno da će životinje prije konzumirati mikroplastiku sferičnoga izgleda nego onu koja dolazi u obliku vlakana (Au et al., 20177). Osim toga, mikroplastika koja je

nepravilnoga oblika može apsorbirati manju količinu štetnih kemikalija, ali za njeno probavljanje je potrebno duže vrijeme, kao što je to kod vrste *Daphnia magna* (Frydkjær et al., 2017). Sekundarna mikroplastika nastaje u procesu degradacije većih komada plastike, a sami proces degradacije ovisi o puno okolišnih čimbenika. Neki od njih su: sunčevo zračenje, mehaničke sile i djelovanje mikroorganizama. Ovi čimbenici dovode do fragmentacije plastike na manje dijelove, stvarajući mikroplastiku, a naposljetku i nanoplastiku (Kwokal & Štefanović, 2010). Mikroplastika predstavlja globalni problem koji je gotovo nevidljiv ili čak potpuno nevidljiv ljudskom oku. Prema UN-ovim istraživanjima, u morima se nalazi 51 trilijun čestica mikroplastike, što je 500 puta više nego zvijezda u našoj galaksiji. Ono što je još zabrinjavajuće, osim samoga onečišćenja i zagađenja okoliša, je to što morske životinje konzumiraju mikroplastiku, misleći da je hrana, te tako mikroplastika završava u hranidbenom lancu. Što se ljudske konzumacije tiče, mikroplastika je u hrani, piću, uključujući pivo, med i vodu iz slavine (Eerkes-Medrano et al.2018).

1.2.1. Izvori i rasprostranjenost mikroplastike u okolišu

S obzirom na izvore mikroplastike u okolišu, ona se može podijeliti na primarnu i sekundarnu. Primarna mikroplastika se namjerno dodaje u proizvode, a ako se nađe u izravnom kontaktu s okolišem, može postati potencijalni rizik za ljudsko zdravlje (Van Cauwenberghe & Janssen, 2014). Primarna mikroplastika čini 15-31% mikroplastike u morima, a njezini glavni izvori su: trošenje sintetičke odjeće, potrošnja automobilskih guma, te proizvodi za njegu lica i tijela, poput mikrokuglica koje se upotrebljavaju u proizvodima za piling ili paste za zube. Rizik koji primarna mikroplastika predstavlja u okolišu se očituje u tome što voda koja se koristi u kućanstvu primjerice pri pranju rublja, zubi, lica i tijela može potencijalno u sebi sadržavati čestice mikroplastike zahvaljujući svim gore navedenim proizvodima. S druge strane, sekundarna mikroplastika nastaje raspadanjem, odnosno razgradnjom većih komada plastike kao što su vrećice, boce, ribarske mreže itd., a čini 69-85% mikroplastike u morima.

Što se tiče rasprostranjenosti mikroplastike, ona se može naći u vodenome stupcu, sedimentu, tkivima i organskim sustavima životinja, hrani, pa čak i zraku. Kada mikroplastika jednom uđe u okoliš, jako se teško uklanja, naročito iz morskog okoliša. Trenutačno je gotovo nemoguće ukloniti mikroplastiku iz vodenih ekosustava. Razlog tome je taj što se pri tome mora koristiti posebna oprema, kao što su na primjer mreže. Problem mreža je taj što zajedno s mikroplastikom uklanjaju i plankton i ostale mikroorganizme iz vodenih sustava, što dovodi do poremećaja funkcioniranja ekosustava. U vodenim ekosustavima mikroplastika se nalazi u svim dijelovima stupca vode. Mikroplastika iz kozmetičkih proizvoda, proizvoda za čišćenje,

lijekova, a najvećim dijelom iz perilica za rublje koje ispuštaju mikrovlakna nakon upotrebe završava u otpadnim komunalnim vodama. Ta se voda kanalizacijskim sustavom odvodi na pročišćavanje i vraća u prirodni okoliš. Zbog svojih malih dimenzija, mikroplastika jednostavno izbjegne filtriranje otpadnih voda, te završava u rijekama, a kasnije i u morima (Nerland et al., 2014).

Mikroplastika se osim u vodenim sustavima, često nalazi i u sedimentu. Velike količine mikroplastike nalaze se u estuarijima koji se nalaze u blizini industrijskih postrojenja gdje dolazi do miješanja slatkih i morskih voda. Mikroplastika se nalazi u vodenom stupcu i marinskim sedimentima diljem svijeta i to u rasponu od niskih *background* vrijednosti koje iznose 3 čestice po m³ vode (Doyle et al., 2011) i 8 čestica po kilogramu sedimenta (Thompson et al., 2004.), pa sve do visokih *hot-spot* koncentracija od 102 000 čestica po m³ vode (Norén & Naustvoll, 2010) i 621 000 čestica po kilogramu sedimenta (Liebezeit & Dubais, 2012). Osim industrijskih postrojenja, veliki izvor mikroplastike u tlu može biti i poljoprivredna proizvodnja. Mikroplastika može biti ispuštena direktno iz stakleničkih materijala i folija, te iz otpadnog mulja, vode za navodnjavanje i biokrutina (Zhang et al., 2019). Osim toga, plastika koja je slučajno završila u komunalnom otpadu namijenjenom kompostiranju, ponekad nije uočena i uklonjena te na taj način završava infiltrirana u tlo.

Što se tiče utjecaja mikroplastike na životinje, ona može biti unesena direktno ili putem plijena čiji probavni sustav već sadrži određenu koncentraciju mikroplastike. Zajedno s unošenjem mikroplastike, životinje u organizam unose i štetne kemikalije koje se adsorbiraju na njenu površinu. Skupina morskih organizama koja je zbog načina prehrane veoma dobar pokazatelj opterećenosti vode mikroplastikom su školjkaši. U jednom satu profiltriraju oko dvije litre morske vode. Procijenjena godišnja količina mikroplastike koju čovjek unosi u organizam konzumirajući školjkaše iznosi do 11 000 čestica, a učinak na ljudsko zdravlje još nije u potpunosti poznat (Nerland et al., 2014).

Kao što je već spomenuto, mikroplastika se može naći u hrani i piću koju ljudi konzumiraju, kao i u zraku. Nalazi se u različitim prehrambenim proizvodima i napitcima kao što su: morski plodovi, šećer, med, sol, voda iz slavine, ali i flaširana voda (Welden & Nusher, 2017). Putem morske soli godišnje se unosi 1000 čestica mikroplastike po osobi, a pijenjem vode iz slavine čovjek godišnje unosi oko 4000 čestica mikroplastike (Cox et al., 2019). Također, čestice mikroplastike pronađene su i u flaširanoj vodi za piće, kako u plastičnim tako i u staklenim bocama (Novotna et al., 2019). Što se tiče posljedica konzumacije mikroplastike za čovjeka, one su još nepoznate i u fazi istraživanja. Općenito, čitav problem plastike leži upravo u

činjenici što se je njena proizvodnja masovna, a još nije nađen dovoljno održiv način rješavanja toga problema.

1.2.2. Postojane organske onečišćujuće tvari

Još jedan u nizu problema vezan uz velik broj čestica mikroplastike u vodenom okolišu mikroplastike su postojane organske onečišćujuće tvari (eng. *persistant organic pollutants, POPs*). Stockholmska konvencija o postojanim organskim onečišćujućim tvarima definira POP kao izuzetno velik broj toksičnih organskih spojeva koji se u različitom stupnju odupiru fotolitičkoj, biološkoj i kemijskoj degradaciji te posjeduju sljedeća svojstva: toksičnost, postojanost (otpornost na kemijsku, fotokemijsku i biološku razgradnju), nakupljanje u živim organizmima (bioakumuliranje, najčešće u masnom tkivu), sklonost prijenosu na velike udaljenosti (zbog svojstva djelomične hlapljivosti nalaze se u parnoj fazi ili se apsorbiraju na čestice u atmosferi) i štetno djelovanje na okoliš i ljudsko zdravlje. Zbog hidrofobnih svojstava mikroplastike, organska zagađivala se lako adsorbiraju na njezinu površinu. Također, mikroplastika ima veliku specifičnu površinu koja se definira kao ukupna površina neke plohe po jedinici mase, što ju čini pogodnom za adsorpciju POPs-a, ali i drugih kemijskih spojeva. Postojane organske onečišćujuće tvari se s obzirom na njihov štetan utjecaj na okoliš mogu svrstati u tri glavne skupine, a to su: pesticidi, industrijske kemikalije i međuprodukti, odnosno nenamjerni nusproizvodi industrijskih procesa, razgradnje ili spaljivanja, na primjer dioksini i furani. Neki od konkretnih organskih spojeva su: klordan, diklor-difenil-trikoretan (DDT), heksaklorbenzen, heptaklor, poliklorirani dibenzo-p-dioksini (PCDD), poliklorirani dibenzofurani (PCDF) i tako dalje. Mikroplastika je sama po sebi već dovoljno velik problem današnjice, a još je više zabrinjavajuća činjenica što postoje organske tvari koje se adsorbiraju za površinu mikroplastike, koje u konačnici morske životinje konzumiraju i na taj način u hranidbeni lanac unose vrlo opasne kemijske elemente i spojeve (Frias et al., 2010).

1.2.3. Adsorpcija metala u tragovima na površinu mikroplastike

Osim postojanih organskih onečišćujućih tvari, novija istraživanja pokazuju da se na površinu mikroplastike mogu adsorbirati i metali (Turner & Holmes, 2015; Kwokal & Cuculić, 2016), što je i glavna tema ovoga diplomskoga rada. Metali u tragovima se definiraju kao metali koji se u proučavanim uzorcima nalaze u vrlo malim koncentracijama, reda veličine ppb (eng. *parts per billion*). Metali u tragovima u okolišu su često kadmij, krom, bakar, željezo, mangan, nikal olovo i cink, a u okviru ovoga rada mjerene su koncentracije Cd, Cu, Pb i Zn u morskoj vodi,

kao i na površini mikroplastike. Oni metali koji su potrebni organizmima za funkcioniranje nazivaju se i bioesencijalnim (Cu, Zn, Fe itd.), a u višim koncentracijama i oni mogu biti toksični za organizme i mogu izazvati onečišćenje ili zagađenje okoliša. S druge strane, Cd, Pb i Hg se obično u vodenim sustavima nalaze u vrlo niskim koncentracijama i nisu bioesencijalni, ali i tako prisutni, mogu biti ekotoksični. Isto tako, s obzirom da su metali biološki nerazgradivi, mogu se akumulirati u organizmima, tako da izloženost i takvim malim koncentracijama metala u tragovima može imati loš učinak za zdravlje (Bott, 1995). Kao što je u prethodnom poglavlju navedeno, manjom površinom mikroplastike za očekivati je da se razina akumulacije ekotoksičnih metala povećava. Na udio tragova metala u vodenim sustavima utječu različiti antropogeni i biogeokemijski izvori, pa se tako primjerice metali u tragovima u vodenom stupcu mogu naći uslijed izravnog unosa onečišćujućih tvari koji sadrži metale ili metalne ione ili uslijed otpuštanja drugih reaktivnih spojeva koji utječu na preraspodjelu tragova metala unutar različitih kemijskih oblika, kao što su organski ligandi, površinski aktivne-tvari, redoks reagensi i slično (Branica, 2001). Danas se pri određivanju koncentracije metala u tragovima u uzorcima koriste različite metode, a samo neke od njih su spektroskopske, kao što je na primjer elektrotermička atomska apsorpcijska spektrometrija (ET-AAS) ili masena spektrometrija induktivno spregnute plazme (ICP-MS) (Lulić et al., 2010), i s druge strane elektrokemijske metode kao što su: potenciometrija, amperometrija, kronopotenciometrija, polarografija ili u ovom radu korištena metoda voltametrije. Ono što povezuje metodu polarografije i voltametrije je to što i jedna i druga elektrokemijska metoda omogućuju mjerenje zavisnosti struje koja se javlja kao posljedica elektrodne reakcije, ali temeljna razlika između ovih metoda je u tome što je kod polarografije elektroda kapajuća živina elektroda, dok kod voltametrije to mjesto zauzimaju elektrode stalne površine, kao što su: viseća živina kap, elektroda od staklastog grafita, platina i druge vrste elektroda (Cuculić, 1994). Osim toga, prednost voltametrijske metode nad polarografijom je u tome što se mjerenje u pretkoncentracijskoj fazi odvija na stacionarnim elektrodama zbog akumulacije, što povećava osjetljivost određivanja do 10^{-11} mol/L pa i niže (Omanović et al., 1994).

1.2.4. Monitoring mikroplastike

Monitoring mikroplastike u različitim biotičkim i abiotičkim sredinama može dati informacije o onečišćenju ili zagađenju okoliša, ukazati na područja na kojima se koncentrira najveći dio plastike, te dati neke općenite informacije o izloženosti organizama. Monitoring mikroplastike obuhvaća: uzorkovanje, izolaciju (separaciju), identifikaciju, kvantifikaciju te naposljetku klasifikaciju čestica. Čestice veličine 1-5 mm najčešće se identificiraju promatranjem golim

okom, dok je za proučavanje čestica manjih od 1 mm potreban mikroskop. S obzirom da mikroplastiku razlikujemo ovisno o boji, obliku i tipu polimera od kojeg je sačinjena, vrlo je teško korištenjem samo jedne analitičke metode sa sigurnošću zaključiti koliko čestica mikroplastike uzorak sadrži i o kojem se tipu polimera radi. Zbog toga se danas kombiniraju dvije ili više analitičkih metoda kako bi se sa što većom sigurnošću dobili valjani rezultati (Shim et al., 2013).

Uzorkovanje se može definirati kao propisan postupak kojim se uzima dio materijala za ispitivanje, a koji mora biti reprezentativan uzorak cjelokupnog materijala (cjeline), ili kako se traži odgovarajućom specifikacijom, u kojem se testira (određuje) aktualna tvar. Postupak uzimanja uzorka ovisi o: tipu, veličini i količini materijala iz kojeg se uzima uzorak, fizikalnom stanju uzorka koji se analizira, te kemizmu materijala koji se analizira. Bitno je naglasiti da se uzorci koje sadrže mikroplastiku mogu naći u različitim okolišima, a to su: voda, sediment i biološka tkiva, te se s obzirom na to metode uzorkovanja mogu razlikovati. Tako se primjerice uzorkovanje mikroplastike u vodenom stupcu izvodi pomoću različitih tipova mreža, kao što su: Plankton, Manta i Bongo mreže. Što se tiče uzorkovanja sedimenta, najčešće se izvodi pomoću žlica od nehrđajućeg čelika i lopatica za površinske sedimente i pijesak s plaža i estuarija, dok se sedimenti s morskog dna najčešće prikupljaju pomoću različitih vrsta grabila (bentičke mreže), jezgrila (Van Cauwenberghe et al., 2013) i *box-corer* instrumenata. Uzorkovanje mikroplastike u biološkim tkivima se izvodi pomoću disekcije morskih organizama i ispitivanja prisutnosti mikroplastike u njihovim tkivima, primarno organima probavnoga sustava, kao što su želudac i crijeva.

Separacija mikroplastike iz uzorka se provodi procesima filtracije, odvajanja organskih tvari i nečistoća iz mikroplastike i flotacije. Ove procese u okviru separacije mikroplastike preporuča i Nacionalna uprava za oceane i atmosferu (NOAA) koja je objavila tehnički memorandum s prijedlozima i procedurama laboratorijskih metoda za analizu mikroplastike u uzorcima vode iz morskih okoliša, koja se prikuplja površinskim uzorkovanjem vode i vode na srednjim dubinama (Masura et al., 2015). Ono što je nedostatak NOAA preporučene metode je taj što se krajnji rezultat temelji samo na vizualnom prepoznavanju mikroplastike pomoću stereo mikroskopa, odnosno ne postoji kemijska, točnije spektroskopska komponenta prepoznavanja.

Generalno gledano, analiza mikroplastike se sastoji od dva važna koraka. Prvi je fizička karakterizacija potencijalne plastike pomoću mikroskopa ili lupe, dok je drugi kemijska karakterizacija koja se provodi uz pomoć različitih vrsta spektroskopije i na temelju koje se utvrđuje radi li se zaista o mikroplastici ili je primjerice u uzorak zalutao djelić sedimenta ili

organske tvari koji samo nalikuje plastici. Što se tiče fizičke karakterizacije mikroplastike, u upotrebi su najčešće stereo i skenirajući elektronski mikroskopi (SEM), kao i odvajanje čestica na temelju poznate gustoće čestice, dok se kod kemijske karakterizacije uzoraka mikroplastike najčešće koristi infracrvena spektroskopija (IR) i Raman spektroskopija (Pavia et al., 2001; Silva et al., 2018).

1.2.5. Razvoj novih metoda pri monitoringu i analizi mikropastike

Ono što je danas najveći izazov u proučavanju mikroplastike, svakako je proces izdvajanja mikroplastike iz prikupljenoga materijala, ali i kvalitativna analiza sitnih čestica. Korisna metoda za raspoznavanje čestica mikroplastike u većoj količini materijala bila bi upotreba fluorescentnoga bojila *Crveni Nil*. Najčešće se koristi u bojanju neutralnih lipida u biološkim uzorcima i sintetičkih polimera u tehnološkim procesima, ali može poslužiti i u svrhe detekcije skrivene mikroplastike. Ovaj se korak koristi prije spektroskopske analize, na način da se *Crveni Nil* adsorbira na površinu čestica mikroplastike i daje im fluorescentnu boju, koja se može vidjeti pod plavim osvjetljenjem pomoću fluorescentnoga filtra postavljenoga na FT-IR mikroskop. Ograničenje ove metode je to što može bojati i prirodni organski materijal, zbog čega je prije korištenja ove metode bitno ukloniti prirodne lipide i organske tvari (Shim et al., 2013).

Još jedan od izazova u proučavanju mikroplastike je ograničenje veličine koja se može detektirati pomoću mikroskopskih uređaja. Detekcija pomoću najsuvremenijih mikroskopskih uređaja može raspoznati čestice mikroplastike veličine do nekoliko mikrometara. Danas se u proučavanju plastike ide i korak dalje. Želi se pronaći metoda za raspoznavanje nanoplastike. Jedna od metoda koje se razmatraju u te svrhe je AFM (mikroskopija atomske sile) u kombinaciji s IR ili Raman spektroskopijom. U ovom procesu dolazi do ekspanzije uzorka prilikom apsorpcije infracrvenog zračenja te se stvaraju oscilacije nosača unutar AFM uređaja, a rezultati se mjere pomoću Fourierove transformacije. Ova metoda omogućuje raspoznavanje čestica u rasponu od 50-200 nm (Dazzi et al., 2005).

Također, zbog potrebe da se uspostavi što točnija i preciznija metoda za utvrđivanje vrste polimera u prikupljenom materijalu, sve više je u upotrebi automatizirano FTIR/Raman promatranje čestica. Nedostatak ove metode je taj što su za takvo automatizirano praćenje potrebni skupi instrumenti, koje si ne može priuštiti svaki istraživački laboratorij. Danas je sve više u upotrebi μ -FTIR i μ -Raman spektroskopija. Radi se o metodama koje mogu detektirati

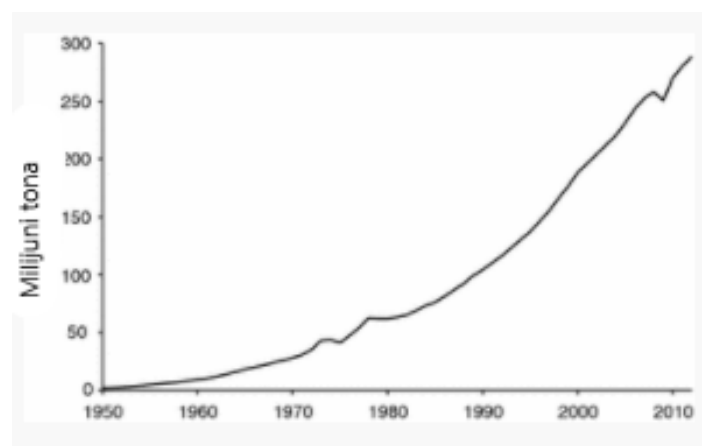
čestice u uzorku veličine svega nekoliko mikrometara, što se ne može postići klasičnom FTIR i Raman spektroskopijom. Pa tako, kod μ -FTIR metode analize uzorka, IR zračenje se apsorbira pri visokoj prostornoj rezoluciji.

Nuklearna magnetska rezonancija ili NMR je nezaobilazna tehnika u identifikaciji i određivanju struktura organskih spojeva, a u novije se vrijeme sve više primjenjuje u istraživanju vrste polimera u uzorcima. Rezonancija je analogna riječi apsorpcija u IR spektroskopiji i označava apsorpciju energije vezane uz promjenu nuklearnih energijskih stanja. Sve elementarne čestice atoma - elektrone, protone i neutrone karakterizira svojstvo koje se naziva spin (engl. *spin* - vrtnja, kutni moment). Budući da je jezgra građena od protona i neutrona, a protoni su pozitivno nabijeni, vrtnja naboja omogućuje stvaranje magnetskog polja (Gazivoda Kraljević, 2016). Kada se pobudi magnetsko polje, nastupa korištenje generatora radiovalnog zračenja. Ono što omogućuje ovaj postupak je dobivanje podataka o kemijskom okolišu svakog protona u uzorku, što se može vidjeti na dobivenom NMR spektru iz kojeg se može iščitati kemijska struktura molekula u uzorku.

2. Pregled dosadašnjih istraživanja u svijetu i Hrvatskoj

2.1. Istraživanja u svijetu

Do naglog porasta godišnje proizvodnje plastike došlo je nakon završetka Drugog svjetskog rata (Slika 3.). Danas, 75 godina nakon završetka rata, plastiku, a tako i mikroplastiku i nanoplastiku, moguće je naći u različitim ekosustavima diljem svijeta. Unutrašnjost kontinenata, obale pa čak i dubokomorski sedimenti sadrže mikroplastiku. Ono što je istraživanjem iz 2015. godine ustanovljeno je to da na količinu plastike u sedimentu uvelike utječu brojnost populacije i kvaliteta sustava održivog gospodarenja otpadom, pa su tako države s velikim urbanim središtima i velikim brojem stanovnika, kao što su Kina, Indonezija i Filipini bili najveći proizvođači plastike u 2010. godini. Radi se o državama u kojima se industrijska proizvodnja svakim danom sve više povećava, ali ne postoji dovoljno kvalitetan sustav razvrstavanja otpada koji bi dugoročno smanjio njegovo nagomilavanje i dospijevanje u okoliš (Jambeck et al., 2015). Zagađenje plastičnim otpadom potječe i iz kopnenih i iz morskih sredina. Što se kopnenih sredina tiče, otpad na obalama uvelike potječe iz urbanih turističkih sredina i izlivanja riječnih tokova u more. Istraživanje iz 2017. godine pokazalo je da između 1,15–2,41 milijuna tona plastičnoga otpada uđe u oceane upravo putem izlivanja riječnih tokova u more (Lebreton et al., 2017). U oceanima postoje velike i stalne površinske morske struje između kojih nastaju vrtlozi, te kada se plutajuća plastika nađe unutar tih vrtloga uglavnom tamo i ostaje, jer nema adekvatne struje koja bi ju uklonila iz vrtloga. Postoji pet takvih vrtloga: dva su u Atlanskom oceanu, dva su u Tihom oceanu i jedan je u Indijskom oceanu.

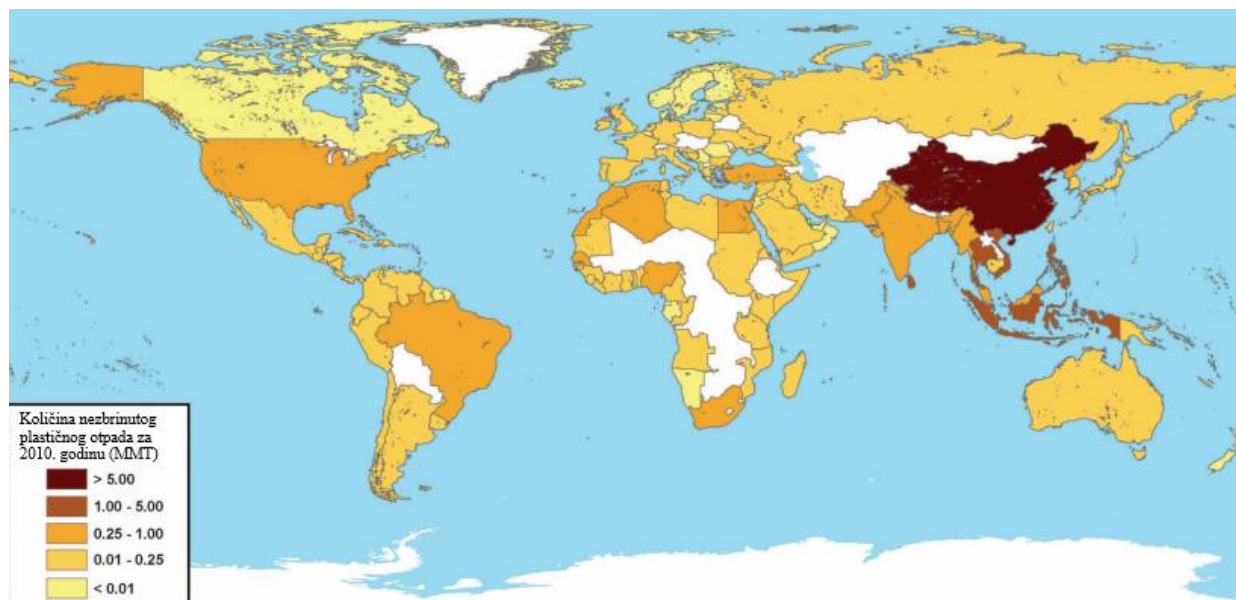


Slika 3. Porast u proizvodnji plastike na globalnoj razini od 1950. do 2012. u milijunima tona (prilagođeno prema: Internetski izvor 2)

Najranija istraživanja mikroplastike sežu čak u šezdesete godine dvadesetoga stoljeća. Većina istraživanja tih godina temeljena su na proučavanju uginulih životinja, kao što su morske ptice i tuljani, koji su konzumirali mikroplastiku, pa je tako primjerice 1969. istraživanjem na Havajskom otočju pronađena mikroplastika u probavnom sustavu 74 od 100 ptica vrste *Phoebastria immutabilis* (Kenyon i Kridler, 1969). Osim konzumacije mikroplastike, brojni su naslovi vezani uz zapetljavanje životinja u plastični otpad, samo jedan od primjera je istraživanje iz 1973. na području Long Islanda kojim je ustanovljeno kako su dvije jedinke morskih ptica vrste *Rhynchops niger* uginule uslijed zapetljavanja u najlonske vrećice (Gochfeld, 1973). Jednim od prvih istraživanja vezanih uz plastični otpad na plažama ustanovljeno je da se količina plastičnog otpada na aljaskim plažama udvostručila u periodu između 1972. do 1974. godine. Isto tako, u tom radu se počinje razmatrati činjenica da su povišene koncentracije polikloriranih bifenila (PCB), koje su pronađene u probavnim sustavima intertajdalnih organizama na otoku Amchitkana u Aljasci, mogle nastati uslijed adsorpcije PCB-a na površinu mikroplastike koju su životinje konzumirale (Merrell, 1980). Sredinom sedamdesetih godina dvadesetoga stoljeća javljaju se prva saznanja i izvješća o plastici na morskome dnu, točnije na dnu Sargaškoga mora, na dubinama od 180 do 400 metara (Holmström, 1975). Što se tiče degradacije mikroplastike, spoznaje o mehanizmima i načinima degradacije se javljaju početkom sedamdesetih godina prošloga stoljeća, pa je tako istraživanjem iz 1972. godine utvrđeno kako mikroplastika nastaje fotodegradacijom i oksidacijom većih komada plastike kroz duži vremenski period (Scott, 1972). Devedesetih godina prošloga stoljeća, puno je manje objavljenih radova na području istraživanja mikroplastike, naročito u odnosu na prijašnja desetljeća, ali se situacija popravlja početkom dvadeset i prvoga stoljeća, kada se ponovno povećava interes javnosti, ali i interes znanstvene zajednice za ovaj problem.

Znanstvenici su dali procjenu godišnjeg unosa plastike za 2010. godinu u mora i oceane od strane populacije koje žive unutar 50 km od obale. Istraživanjem su obuhvatili 192 države koje imaju izlaz na Atlanski, Tihi i, Indijski ocean, Crno more i Mediteran. Kako bi dobili rezultate istraživanja u obzir su morali uzeti godišnju količinu stvorenog otpada po stanovniku, koji postotak toga otpada spada u plastiku i postotak plastičnog otpada koji nije zbrinut u okviru sustava održivog gospodarenja otpadom (Jambeck et al., 2015). Izračunima se pokazalo da je Kina, s 8,82 milijuna metričkih tona nezbrinutog plastičnog otpada za 2010. godinu, vodeća država što se tiče unosa plastike s kopna u more, a za njom slijede Indonezija, Filipini,

Vijetnam, Šri Lanka, Tajland, Egipat, Malezija, Nigerija i Bangladeš. Od europskih zemalja na popisu se na 14. mjestu našla Turska (Slika 4.).



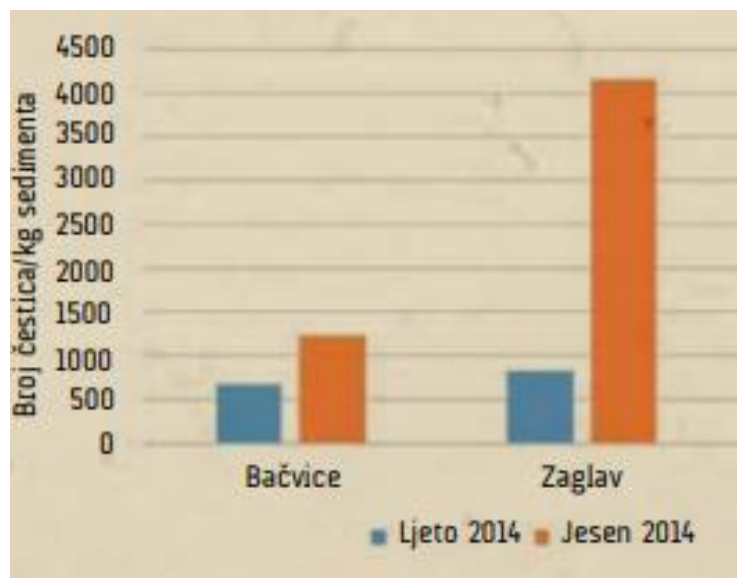
Slika 4. Karta svijeta koja prikazuje masu nezbrinutog plastičnog otpada za 192 države u milijunima metričnih tona (MMT). Dijelovi svijeta u kojima istraživanje nije provedeno su obojani bijelom bojom. (prilagođeno prema: Jambeck et al., 2015)

Istraživanje koje se 2019. godine provodilo u Velikoj Britaniji ukazalo je na postojanje čestica mikroplastike u svim analiziranim jezerima i rijekama. Više od 1000 čestica mikroplastike po litri vode pronađeno je analizirajući uzorke iz rijeke Tame, nedaleko Manchestera. Čak i u dijelovima Velike Britanije koja nisu toliko gusto naseljena kao što je područje oko jezera Lomond u Škotskoj, u vodi su pronađene čestice mikroplastike. U rijeci Temzi pronađeno je 80 čestica mikroplastike po litri vode, a isto tako i u uzorcima iz rijeke Cegin u Walesu (Dunn, 2019). Znanstvenici sa Sveučilišta u Singapuru pronašli su više od 400 tipova bakterija adsorbiranih na 275 čestica mikroplastike, koju su prikupili na lokalnim plažama u Singapuru. Neke od bakterija su opasne, dok su nađene i pojedine koje bi mogle biti korisne i služiti u svrhu degradacije postojećih organskih onečišćujućih tvari (Curren & Leong, 2019). Mikroplastika je nađena i u karbonatnim akviferima na području Illinoisa u SAD-u, točnije 15 čestica po litri vode (Panno et al., 2019). S obzirom da su akviferi u karbonatnim područjima porozni i propusni, mikroplastika je u vodonosnik mogla ući na različite načine, primjerice pomoću pukotina, cjevovoda, izvora i špiljskih sustava. Istraživanjima koja su provedena na obalnim područjima Sredozemnog mora su također utvrdila prisutnost velike količine čestica

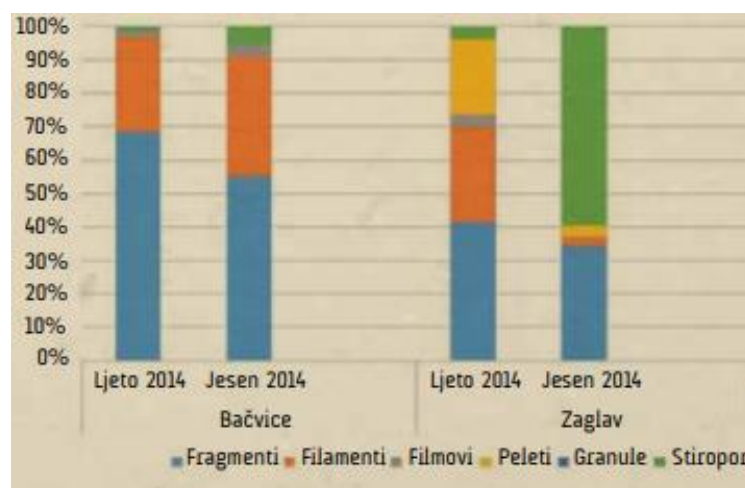
mikroplastike u sedimentu. Pa je tako primjerice na obalnom području grada Tordere u Kataloniji pronađeno čak 500 000 čestica mikroplastike po km², od čega je čak 65% činio polietilen (De Haan, et al., 2019). Sva navedena istraživanja i studije su provođene u novije vrijeme i objavljene u 2019. godini, ali problem mikroplastike u sedimentu, vodenim sustavim i biološkim tkivima prepoznat je prije nekoliko desetljeća, kada, kako je i navedeno, i kreću prva istraživanja.

2.2. Istraživanja u Hrvatskoj

Zadnjih nekoliko godina u Hrvatskoj problem stvaranja, zbrinjavanja i unosa mikroplastike u okoliš postaje sve popularnija tema u znanstvenoj, ali i široj javnosti. Većina istraživanja se zasad radi na jadranskoj obali, što ne znači da u kontinentalnome dijelu Hrvatske mikroplastike nema. Institut za oceanografiju i ribarstvo iz Splita vodio je projekt pod nazivom: Sustav gospodarenja napuštenom ribolovnom opremom u Jadranskoj regiji (eng. *Derelict Fishing Gear Menagement System in the Adriatic Region*; skraćena *DeFishGear*). Projekt je bio aktivan od 1. studenog 2013. – 31. ožujka 2016. Glavni ciljevi ovoga projekta bili su procijeniti stanje zagađenosti Jadrana plastičnim otpadom, uspostaviti multidisciplinarni tim stručnjaka iz svih 7 zemalja koje imaju izlaz na Jadransko more, uspostaviti sustav prikupljanja i recikliranja ribarskih mreža koje se više ne koriste i vrlo bitno, educirati ljude i podići svijest o tome koliko je odbacivanje plastičnoga otpada opasno za okoliš, ali u konačnici i za ljude (Tutman et al., 2017). U okviru *DeFishGear* projekta projektne aktivnosti su se odvijale kroz šest radnih paketa, ali za temu ovoga rada najvažniji je peti paket koji se fokusirao na istraživanje mikroplastike. Analiziran je materijal veličine između 0,3 i 5 mm te onaj koji je na sebe vezao postojeće organske onečišćujuće tvari (POPs). Količina i sastav mikroplastike je istraživana na području Srednjeg Jadrana, kao i na području ušća rijeke Neretve. Prikupljanje uzoraka s površine mora na splitskome području obavljeno je u dva navrata kako bi se dobili usporedni podaci o sezonskoj raspodjeli mikroplastike na tim područjima. Ustanovljeno je da se na lokaciji plaža Bačvice u jesen 2014. godine nešto povećao sadržaj mikroplastike, ali je bila poprilično istoga sastava kao i u ljeto 2014. godine. S druge strane na lokaciji plaža Zaglav, u jesen 2014. godine došlo je do značajnog porasta koncentracije mikroplastike u odnosu na ljeto 2014. godine, a uz to je i sastav mikroplastike bio poprilično izmijenjen, što se može objasniti direktnim utjecajem otvorenog mora, jakih južnih vjetrova i valova (Tutman et al., 2017). Iz toga se da zaključiti koliko koncentracija i sastav mikroplastike sezonski može varirati (Slika 5. i Slika 6.).



Slika 5. Koncentracija mikroplastike na plažama Bačvice i Zaglav (preuzeto iz: Tutman et al., 2017)



Slika 6. Sastav mikroplastike na plažama Bačvice i Zaglav (preuzeto iz Tutman et al., 2017)

Jedno od zanimljivijih istraživanja, je ono provedeno na otoku Mljetu, kada je 2007. godine prvi put pregledano 16 najizloženijih mljetskih uvala, a pregled uvala je ponovljen nakon godinu dana i nakon dvije godine kako bi se dobili usporedni rezultati. Ono što je ustanovljeno je to da boce za razne vrste tekućina (PP, PE i PET) te stiropor (PS) čine većinu otpada u svim uvalama. Također, sintetski polimeri raznih vrsta čine 80-95% ukupnog otpada. Ostalo su staklo, metal, guma i drugi rjeđi materijali. Ali ono što je najzanimljivije je to što je više od 70% plastičnog otpada mljetskih uvala bilo albanskog, talijanskog, grčkog i crnogorskog

podrijetla (Tablica 1.). Iz toga se dalo zaključiti to da su mljetske uvale pogodne za skladištenje otpada kojeg u uvale nanose morske struje zajedno s vjetrom i valovima (Kwokal & Štefanović, 2010).

Tablica 1. Podrijetlo i vrste otpada mljetskih uvala (prilagođeno prema: Kwokal i Štefanović, 2010)

Uvala	Posude za razne tekućine komadi (%)	Porijeklo otpada (%)			Stiropor (%)	Ostali otpad (%)
		inoz.	nep.	hr.		
Polače	100 (95)	65	20	15	0	5
Bijela	700 (85)	70	25	5	5	10
Lokva	150 (85)	80	15	5	5	10
Srednja	500 (55)	80	15	5	35	10
Lastovska	3 300 (90)	80	20	<1	5	5
Blaca						
Grabova	10 000 (60)	80	20	<1	30	10
Gonoturska	200 (85)	75	20	<5	5	10
Garma	800 (25)	80	20	<1	65	10
Sutmiholjska	200 (90)	65	20	15	5	5
Veja	500 (45)	80	20	<1	45	10
Brnjestrova	5					
Gornja luka	3 500 (45)	79	20	1	45	10
Maslinova	600 (55)	80	20	<1	35	10
Saplunara						
Blace	300 (65)	79	20	1	20	15

Projekt vezan za praćenje distribucije plastike i definiranje utjecaja plastike i mikroplastike na ljudsko zdravlje zove se *New Technologies for macro and Microplastic Detection and Analysis in the Adriatic Basin - NET4mPLASTIC*, a započeo je 1. siječnja 2019. godine. U projektu sudjeluju talijanske i hrvatske istraživačke organizacije, mala i srednja poduzeća i lokalne vlasti u Italiji i Hrvatskoj, a cilj projekta je prikupiti podatke o rasprostranjenosti i sastavu mikroplastike uz hrvatsko i talijansko priobalno i morsko područje, poboljšanje kvalitete vode u moru primjenom zajedničkog integriranog pristupa kojim se identificiraju akumulacijske zone mikroplastike, a također i poboljšati svijest stanovništva kroz razvoj ranog sustava obavještavanja. Predviđeno trajanje projekta je do 30. lipnja 2021. godine.

HrZZ projektom *Međudjelovanje morskog (mikro)plastičnog otpada i metala zagađivala: mogući put od morskog okoliša do čovjeka – METALPATH* (2020. – 2024.) svrha je produbiti znanja o međudjelovanju morskog plastičnog otpada s metalima u tragovima, posebice prioritetnih zagađivala Hg, Cd, Pb i Cu te o njihovim negativnim učincima na morske ekosustave, kao i razumjeti njihov mogući prijenos iz morskog okoliša do čovjeka. To će se u konačnici postići razvijanjem matematičkog modela za procjenu doprinosa mikroplastike u biogeokemijskom kruženju metala u okolišu. Neki od koraka koji će se sprovoditi u sklopu ovoga projekta kako bi se došlo do željenog cilja su istraživanje adsorpcije metala u tragovima na nekorištenoj, odnosno preproizvodnoj mikroplastici u modelnim eksperimentima mijenjanjem saliniteta, pH i temperature, analiza koncentracije i raspodjele metala u tragovima u morskoj vodi, sedimentu, morskim organizmima i mikroplastici, ispitivanje utjecaja organske tvari na interakciju mikroplastike s metalima u tragovima i tako dalje. Također, u sklopu ovoga projekta rađen je ovaj diplomski rad.

Projekt pod nazivom KLIMOD, odnosno *Računalni model strujanja, poplavlivanja i širenja onečišćenja u rijekama i obalnim morskim područjima*, je projekt koji se provodi s ciljem razvijanja računalnog modela za učinkovito modeliranje strujanja i širenja onečišćenja u otvorenim vodotocima i obalnom morskom području, s prihvatom riječnih utoka, bujičnih utoka te industrijskih i kanalizacijskih ispusta u obalno morsko područje, uz istodobni razvoj predikcijskog modela mikrobiološkog onečišćenja temeljenog na modelima umjetne inteligencije te integraciju modela širenja onečišćenja mikroplastikom u ukupni model. Razdoblje trajanja ovoga projekta je od siječnja 2020. do siječnja 2023. godine.

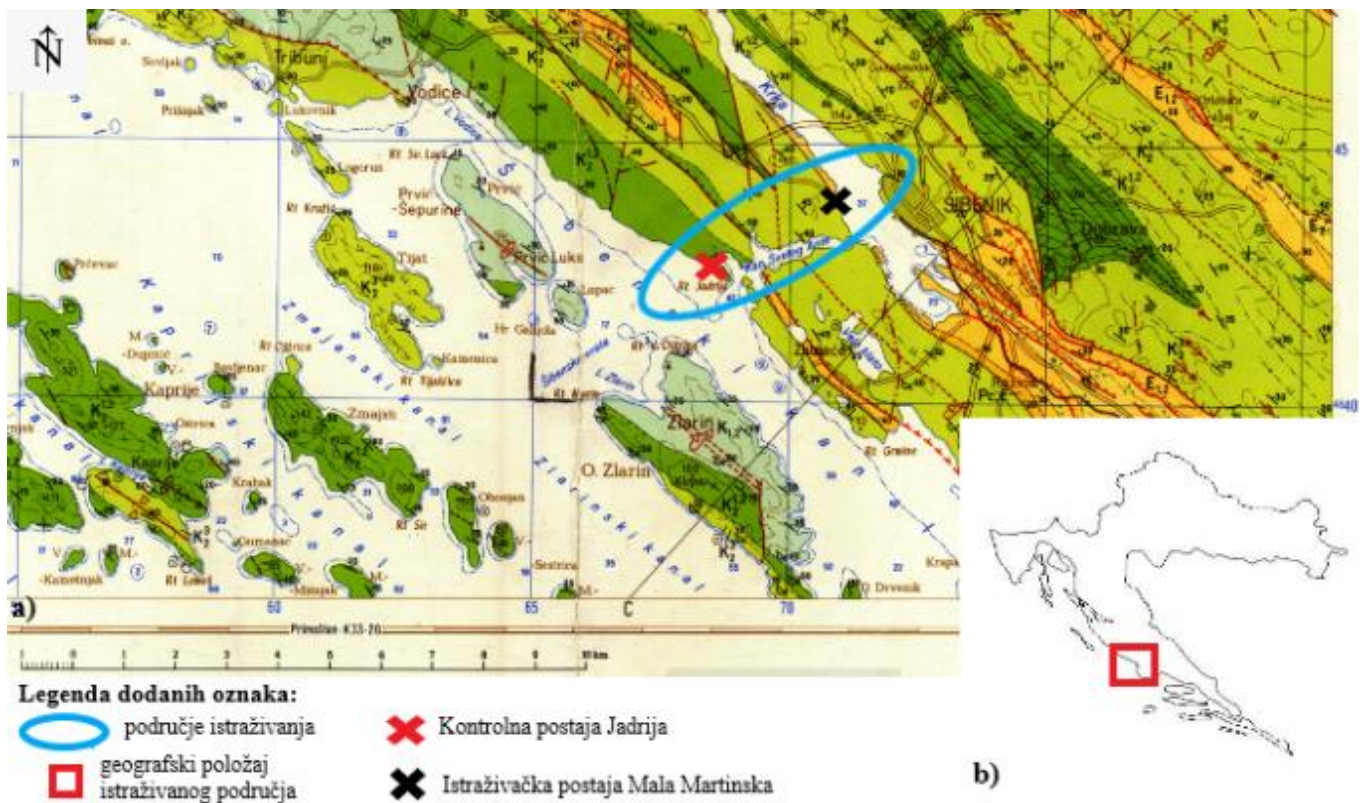
3. Područje istraživanja

Uzorkovanje sedimenta i morske vode obavljeno je na lokalitetu plaža Mala Martinska, dok je na lokalitetu kontrolna postaja Jadrija uzorkovana samo morska voda. Mala Martinska (Slika 8.) se nalazi u neposrednoj blizini istraživačke postaje Martinska, koja predstavlja ekstenziju laboratorija Zavoda za istraživanje mora i okoliša te drugih laboratorija Instituta Ruđer Bošković (Slika 9.). Slika 7. prikazuje geološku kartu šibenskoga područja, a plavom bojom je zaokruženo istraživano područje. Crnom bojom naznačena je lokacija uzorkovanja plaža Mala Martinska, a crvenom bojom lokacija uzorkovanja Jadrija.

Istraživano područje pripada geotektonskoj jedinici Istra-Dalmacija koju karakteriziraju borani oblici smjera SZ - JI, a na terenu se mogu naći gornjokredne naslage dobro uslojenih vapnenaca s rijetkim ulošcima dolomita i paleogenske naslage foraminiferskih vapnenaca i klastične naslage (Mamužić, 1975). Bitno je naglasiti da je recentna morfologija estuarija rijeke Krke, kao i okolnog područja, rezultat geološke građe i klimatskih promjena tijekom gornjeg pleistocena i holocena. Naime, kanjon rijeke Krke formiran je u razdobljima regresije, odnosno progradacije obalne linije u odnosu na kopneni prostor, a javlja se uslijed oledbe i snižavanja razine mora. Tijekom glacijalnih razdoblja u periodu od 40 000 do 17 000 godina, rijeka Krka nizvodno od Knina, te njene pritoke Čikola i Gudača usjekle su svoje kanjone u Sjevernodalmatinsku kršku zaravan (Juračić & Prohić, 1991), a prije 26 000 godina, za vrijeme zadnjeg glacijala i glacijalnoga maksimuma, razina mora je bila 135 metara niža od današnje (Peltier & Fairbanks, 2006). Do sedimentacije u gornjem dijelu estuarija dolazi uslijed taloženja karbonatne komponente i terigenog donosa materijala putem rijeke Guduče, te se brzina sedimentacije procjenjuje na 4-5 mm/godišnje. Za sedimentaciju u donjem dijelu estuarija rijeke Krke karakteristična je biogena karbonatna sedimentacija s brzinom sedimentacije manjom od 1 mm/godišnje (Cukrov et al., 2019). Također, javljaju se i razlike u granulometrijskom sastavu sedimenta u estuariju, pa tako u gornjem dijelu estuarija srednja vrijednost veličine sedimenta iznosi 7 μm , dok u donjem dijelu estuarija srednja vrijednost veličine sedimenta iznosi 410 μm . Pokrupnjavanje sedimenta u donjem dijelu estuarija može se objasniti različitim izvorima sedimentnih čestica za gornji i donji dio estuarija, kao i netaložnim okolišem (Juračić & Prohić, 1989).

Lokalitet Mala Martinska je što se tiče izloženosti valovima, vrlo zaštićeno područje, s valnim amplitudama 0,2 – 0,5 m (Cukrov et al., 2019), što je za očekivati, s obzirom da se nalazi unutar Šibenskog zaljeva, a ne na otvorenom moru. Što se tiče litološke građe istraživanoga područja, prevladavaju naslage foraminiferskih vapnenaca i klastične naslage, ali na samoj lokaciji

uzorkovanja, nalazi se plaža Mala Martinska, pretežito sastavljena od valutica i kršja, nastalih trošenjem okolnih stijena uslijed brzih i čestih izmjena glacijalnih i interglacijalnih razdoblja. Reljef obalnog područja je visok, a sastoji se od niza reversnih rasjeda nagnutih prema sjeveroistoku, na kontaktu gornja kreda-paleogen, a nagib rasjednih ploha kod Šibenika je između 50-70° (Mamužić, 1975). S druge strane estuarija nalazi se grad Šibenik.



Slika 7. a) Geološka karta istraživanog područja (Mamužić, 1982), b) geografski položaj istraživanog područja



Slika 8. Plaža Mala Martinska s južne strane

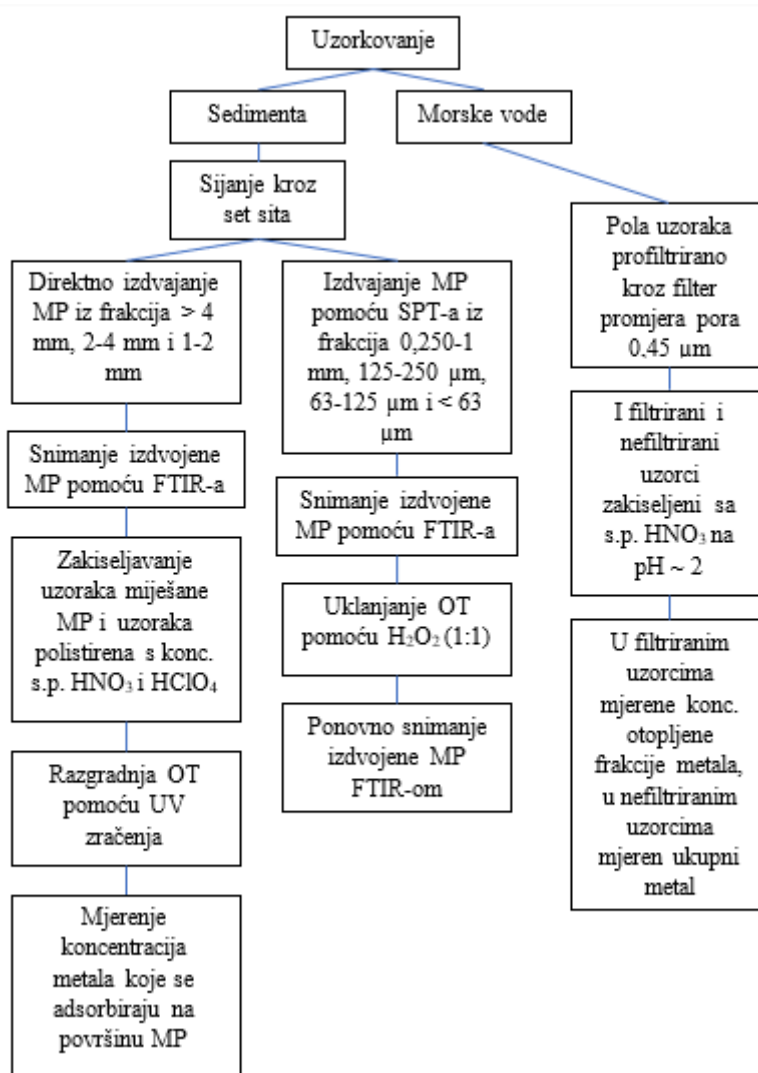


Slika 9. Pogled prema sjeveru na IRB istraživačku postaju (zaokružena crvenom bojom) i plaže kraj Martinske. S desne strane je grad Šibenik.

4. Materijali i metode

Analitičke metode koje se odnose na određivanje vrsta mikroplastike provedene su na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, točnije laboratoriju Mineraloško-petrografskog zavoda, a postupci koji su korišteni su: izdvajanje mikroplastike iz frakcija veličine >4 mm, 2-4 mm, 1-2 mm pomoću plastične pincete, proces flotacije koji se izvodio na frakcijama veličine 0,250-1,0 mm, 250-125 μm , 125-63 μm i <63 μm pomoću zasićene otopine soli natrijeva polivolfamata, tretiranje izdvojene mikroplastike, točnije frakcija veličine od 0,250-1,0 mm, 250-125 μm , 125-63 μm i <63 μm vodikovim peroksidom, tretiranje plastike korištene za izradu baze podataka vodikovim peroksidom i naposljetku snimanje čestica izdvojene mikroplastike FTIR spektroskopskom metodom.

Analitičke metode koje se odnose na određivanje koncentracije metala, točnije cinka, kadmija, olova i bakra, koji se adsorbiraju na površinu mikroplastike, ali i koncentracije tih istih metala u morskoj vodi provedene su na Institutu Ruđer Bošković, Zavodu za istraživanje mora i okoliša, Laboratoriju za fizičku kemiju tragova, a korišteni su sljedeći postupci: izdvajanje mikroplastike iz frakcija različitih veličina u kvarcne kivete, zakiseljavanje uzoraka koncentriranom Supra-pur[®] (s.p.) dušičnom (HNO_3) i perklornom (HClO_4) kiselinom, razaranje organske tvari u uzorcima UV zračenjem i naposljetku provođenje mjerenja koncentracija metodom diferencijalne pulsne voltometrije anodnog otapanja. Shematski prikaz provedenih analitičkih postupaka na sedimentu i u morskoj vodi prikazan je na Slici 10.



Slika 10. Shematski prikaz koraka provedenih na uzorcima sedimenta i morske vode s lokacija Mala Martinska i Jadrija. MP je oznaka za mikroplastiku, a OT za organsku tvar.

4.1. Uzorkovanje sedimenta i priprema uzoraka za analizu

Uzorkovanje sedimenta na lokaciji plaža Mala Martinska obavljeno je u kolovozu 2019. godine. Na plaži Mala Martinska, uzorkovano je 5 centimetara površinskog sedimentnog materijala uz pomoć plastične lopatice, te je materijal osušen na zraku do stalne mase i pohranjen za potrebe daljnjih analiza. Osim sedimenta, na toj lokaciji je uzorkovana i morska voda. Na lokaciji Jadrija (referentna točka) uzorkovana je morska voda. Uzorkovanje morske vode na navedene dvije lokacije obavljeno je u veljači i lipnju 2020. godine.

Materijal uzorkovan na području plaže Mala Martinska prvo je bilo potrebno prosijati kroz set sita, kako bi se dobilo nekoliko odvojenih frakcija. Veličine promjera oka korištenih sita su: 4

mm, 2 mm, 1 mm, 250 μm , 125 μm i 63 μm . Nakon prosijavanja dobiveno je sedam frakcija različitih veličina, a to su frakcije: MP4 (> 4mm), MP2-4 (2-4 mm), MP1-2 (1-2 mm), MP0.250-1.0 (0,250 – 1,0 mm), MP125-250 (125-250 μm), MP63-125 (63-125 μm) i MP63 (< 63 μm) (Slika 11.).



Slika 11. Frakcije dobivene prosijavanjem

Nakon što je dobiveno sedam frakcija različitih veličina metodom sijanja, dalje je bilo potrebno izdvojiti mikroplastiku iz frakcija. Iz frakcija MP4, MP2-4 i MP1-2 mikroplastiku je bilo moguće izdvojiti pomoću pincete, dok je iz frakcija MP0.250-1, MP125-250, MP63-125 i MP63 mikroplastika izdvajana metodom flotacije koja je opisana u idućem poglavlju. Iz navedene četiri sitnije frakcije, uzeta je masa materijala raspona između 0,1287-0,4729 g i za svaki uzorak raspodijeljena u dvije plastične kivete s ciljem provođenja paralelnog mjerenja. Paralelna mjerenja se provode s ciljem minimiziranja pogreški i postizanja što veće preciznosti.

Nakon što su uzorci izvagani pomoću analitičke vage (Tablica 2.), bili su spremni za proces separacije mikroplastike metodom flotacije (Slika 12.).



Slika 12. Kivete s uzorcima i masama navedenim u Tablici 2.

Tablica 2. Nazivi i mase uzoraka u kivetama

Naziv frakcija	Masa uzorka (g)
MP0.250-1	0,1983
	0,1682
MP125-250	0,2039
	0,1494
MP63-125	0,1367
	0,1399
MP63	0,1287
	0,4729

4.2. Separacija mikroplastike na temelju gustoće

Proces separacije mikroplastike na temelju gustoće je drugi naziv za proces flotacije. Izvodi se na način da je sediment potrebno promiješati u zasićenoj otopini soli i pustiti da se sediment istaloži, a dekantacijom prikupiti uzorak otopine koja sadrži mikroplastiku za daljnju filtraciju. Za ovaj proces potrebna je gustoća otopine $>1,4 \text{ g/cm}^3$, a razlog tome je taj što je gustoća plastike $<1,4 \text{ g/cm}^3$, dok je gustoća sedimenta najčešće veća od $1,4 \text{ g/cm}^3$, što znači da će pri upotrebi ove metode sediment potonuti na dno, dok će čestice mikroplastike ostati plutati na površini. Najčešće je korištena otopina ZnCl čija je primarna gustoća $2,903 \text{ g/cm}^3$. Veliki problem je što je ZnCl izrazito toksičan, korozivan te opasan za okoliš pa je bolje koristiti druge otopine. Osim ZnCl, često je korišten i NaCl, čija gustoća iznosi $1,2 \text{ g/cm}^3$. Razlog tome je taj što je to lako dostupna, jeftina i ekološki prihvatljiva sol. Međutim, utvrđeno je da NaCl ima niske stope uporabe ($<90\%$) i veće stupnjeve pogrešaka, baš kao i NaBr (Prata et al., 2019). Danas je sve više u primjeni i natrijev polivolfram (SPT, eng. *sodium polytungstate*). SPT je sol koja se koristi za odvajanje materijala različite gustoće pomoću njihovog uzgona. Materijali s gustoćom većom od gustoće SPT-a će potonuti, dok će materijali s gustoćom manjom od gustoće SPT-a plutati na površini. Raspon gustoće mu je $1,01\text{--}3,08 \text{ g/cm}^3$, a viskoznost veća od 25 cP , odnosno 25 puta veća od viskoznosti vode (Munsterman et al., 1995). Njegova je prednost svakako to što nije toksičan, korozivan i opasan za okoliš kao ZnCl. SPT dolazi u obliku praškaste komponente, te je prije analize potrebno pripremiti tekućinu adekvatne gustoće. Ona se priprema miješanjem SPT-a s destiliranom vodom. Potrebno je dobro izmiješati tekućinu kako bi smjesa bila homogena. Za provjeru gustoće potreban je areometar, koji se uranja u tekućinu te se na mjernoj ljestvici očita gustoća tekućine.

Upravo je i u ovom diplomskom radu korišten SPT. Prvo je bilo potrebno dobiti odgovarajuću gustoću otopine. Ona je dobivena na način da se zasićena otopina SPT-a miješa s destiliranom vodom dok se ne dođe do željene gustoće. Gustoća dobivene otopine SPT-a iznosila je $1,64 \text{ g/cm}^3$. U svaku od osam kiveta, u koje je prethodno usut materijal određenih masa koje se mogu iščitati iz Tablice 2., usuto je 20 ml SPT-a gustoće $1,64 \text{ g/cm}^3$, nakon čega je bilo potrebno obaviti centrifugiranje pomoću laboratorijske centrifuge.

Centrifugiranje se može definirati kao proces separacije kojom se razdvajanje heterogenih smjesa ubrzava djelovanjem centrifugalne sile. Pri centrifugiranju je odabrana opcija od 2500 okretaja i 5 minuta trajanja centrifugiranja. Model centrifuge je Tehnica Centric 322A, a proizvođač Domel (Slika 13.).

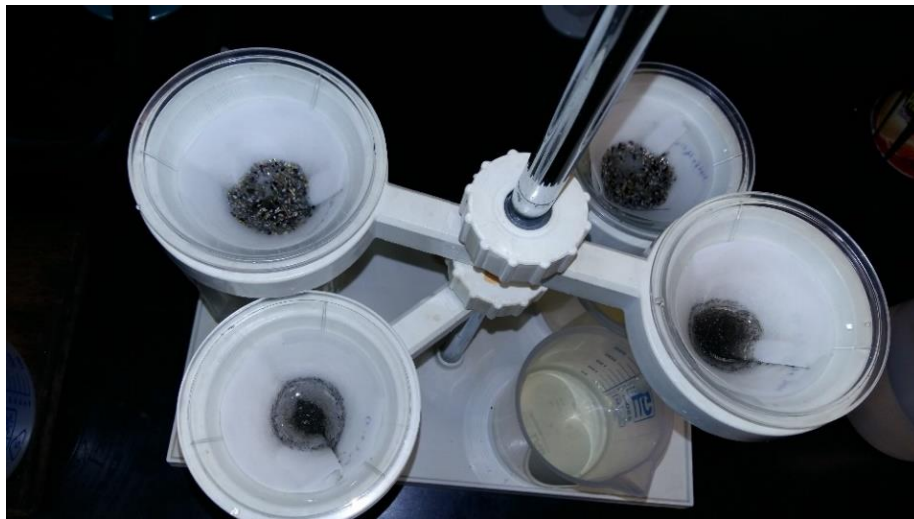


Slika 13. Laboratorijska centrifuga modela Tehnica Centric 322A, proizvođač Domel

Nakon što je obavljeno centrifugiranje, frakcije u kivetma su preko noći zamrznute, kako bi se idućeg dana separacija mikroplastike mogla što lakše obaviti. S obzirom da je sadržaj kiveta bio zaleđen (Slika 14.), bilo ga je potrebno otopiti pomoću destilirane vode. Ovaj postupak se provodio na način da se kiveta držala nagnuta iznad posude i lijevka u kojem se nalazio filter papir čije pore iznose 8-12 μm i onda je lagano s bocom štrcaljkom u kojoj se nalazila destilirana voda sobne temperature otopljen sadržaj kivete. Prvo je otopljena i filtrirana laka frakcija, koja sadrži čestice gustoće manje od $1,64 \text{ g/cm}^3$. Kad se laka frakcija u cijelosti nalazi na filter papiru, filter papir se ispere još 2-3 puta, kako bi bili sigurni da je cijeli SPT ispran iz uzorka (Slika 15.). Isti postupak otapanja i filtriranja se ponavlja i za teške frakcije koje se nalaze na dnu kiveta, a sadrže čestice gustoće veće od $1,64 \text{ g/cm}^3$. Filter papiri s lakom frakcijom se ostavljaju preko noći da se posuše, nakon toga se sadržaj u njima važe, slika pod lupom i snima pomoću Tensor 27 FTIR spektrometra.



Slika 14. Zaleđeni sadržaj jedne od kiveta. Na vrhu kivete se nalazi laka frakcija, a na dnu teška frakcija.



Slika 15. Filtriranje dijela lakih frakcija pomoću bijele vrpce s veličinama pora 8-12 μm

4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

FTIR je skraćenica za infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom. Za početak, infracrvena spektroskopija je instrumentalna metoda za identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli, a podrazumijeva područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2,5 – 15,0 μm . IR zračenje se mjeri pomoću spektrometra, a metoda se naziva infracrvena spektroskopija. Prilikom dobivanja IR spektra, apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli, odnosno frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije. Tablica 3. pokazuje vrste vibracija, kao i valne brojeve za sve vrste plastike korištene u ovom radu. Postoje različite vrste vibracija uzrokovanih apsorpcijom energije infracrvenog spektra, a neke od njih su rastezanje, koje može biti simetrično i asimetrično i savijanje u i izvan ravnine.

Tablica 3. Prikaz karakterističnih vrpca za vrste plastika prikupljene pri izradi baze podataka (prilagođeno prema: Jung et al., 2017 i Mađerić, 2016)

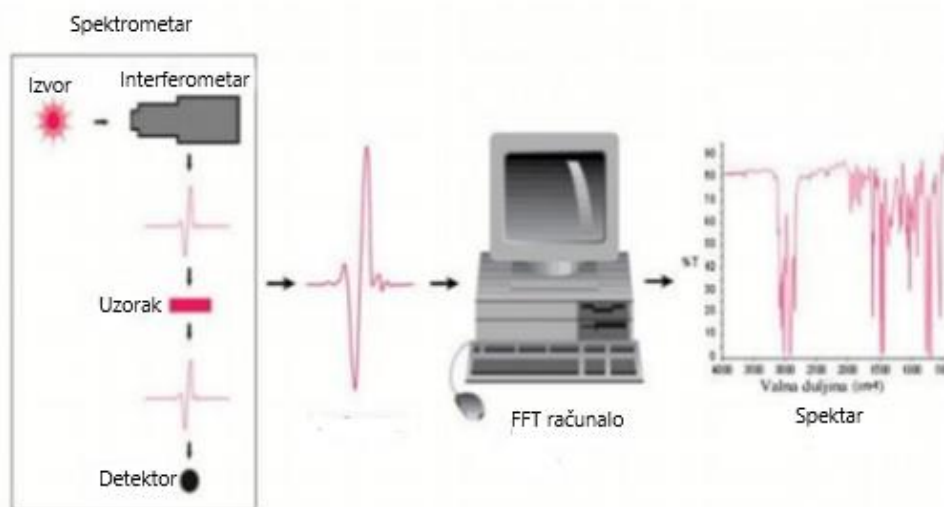
Vrsta plastika	Valni broj (cm^{-1}) i vrsta vibracije
PET (polietilen-tereftalat)	1713 - C=O istežanje iz COOH skupine 1241, 1094 - asimetrično istežanje C-O-C 720 – simetrična deformacija C-H
HDPE (polietilen visoke gustoće)	2915, 2845 - simetrično (ν_s)i asimetrično (ν_{as}) C-H istežanje iz -CH ₂ skupine 1472, 1462 – CH ₂ savijanje 730, 717 – CH ₂ asimetrična deformacija u ravnini
LDPE (polietilen niske gustoće)	2915, 2845 - simetrično (ν_s)i asimetrično (ν_{as}) C-H istežanje iz -CH ₂ skupine 1467, 1462 - CH ₂ savijanje 1377 – CH ₃ savijanje 730, 717 - CH ₂ asimetrična deformacija u ravnini

PP (polipropilen)	2950 – C-H istežanje 2915, 2838 – v_{as} i v_s C-H veze u CH ₂ skupini 1455 - asimetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH ₂ skupine 1377 - simetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH ₃ skupine 1166 -C-H savijanje 997, 972 – CH ₃ njihajna deformacija 840, 808 – CH ₂ njihajna deformacija
PS (polistiren)	3024 – C-H aromatsko istežanje 2847 – v_{as} i v_s C-H istežanje iz CH ₂ skupine 1601, 1492, 1451 – istežanje aromatskog prstena u ravnini 1027 – C-H savijanje u ravnini 694 , 537 – C-H savijanje izvan ravnine

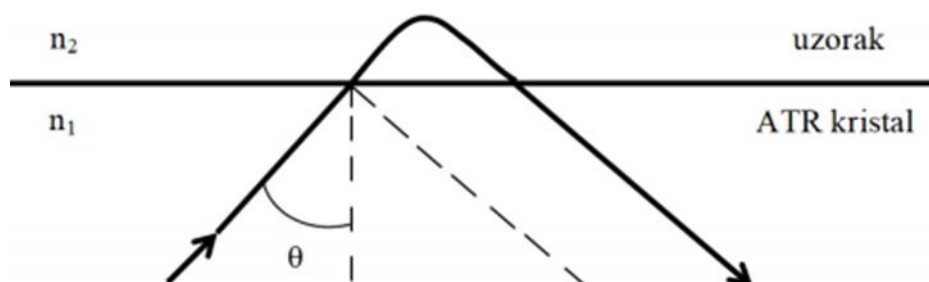
Napredak tehnologije doveo je do razvoja FTIR spektroskopijske tehnike koja je značajno unaprijedila kvalitetu infracrvenog spektra i skratila vrijeme potrebno za snimanje spektra. Glavni dijelovi potrebni za FTIR spektroskopiju prikazani na Slici 16. su: izvor infracrvenog zračenja, interferometar, komora za uzorak, detektor, te računalo za obradu i prikaz signala (Stuart, 2004). Interferometar sadrži djelitelj snopa koji prima ulaznu infracrvenu 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 od razdvajaa zraaka. Zbog toga što je put jedne zrake koja prolazi stalne duljine, a druge se mijenja kako se zrcalo pomiče, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat međudjelovanja te dvije zrake. Na detektoru se registrira signal, odnosno dobiva se interferogram. Rezultati dobiveni digitalnim interferogramom, koji su

pretvoreni u spektar matematičkim oblicima nazivamo Fourierova transformacija (Griffiths & Hasseth, 2007). Metoda snimanja na FTIR-u kada se koriste KBr tablete je dobra opcija kada su čestice u uzorku vrlo malih dimenzija, a dobivaju se tako da se određena masa kalijeva bromida miješa s određenom masom čestica iz uzorka, te se stavljaju u tarionik kako bi bili homogenizirani. Uzorci se prešaju na tlaku od 200 bara u vremenu od 45 sekundi, a nakon prešanja KBr tableta je spremna za snimanje u transmisijskom modu (Klarić, 2019).

Iako je ova tehnika pogodna za identifikaciju velikog broja uzoraka, postoje određena ograničenja, primjerice kada je uzorak predebeo. U tom se slučaju može koristiti prigušena totalna refleksija (eng. *attenuated total reflectance*, ATR), a riječ je o metodi u kojoj se koristi refleksija koja daje IR spektar površine tvori, te daje valjane spektre uzoraka koji su predebeli ili koji prejak apsorbiraju zračenje (Perešin, 2015). U IR spektroskopiji uz prigušenu totalnu refleksiju uzorak mora biti u optičkom kontaktu s ATR kristalom, koji je načinjen od materijala s visokim indeksom refrakcije poput cinkovog selenida (ZnSe), dijamanta i germanija. Infracrveno zračenje se fokusira na zakrivljeni rub ATR elementa pomoću seta zrcala, reflektira se kroz kristal te se pomoću drugog seta zrcala usmjerava prema detektoru. Usprkos gotovo potpunoj unutarnjoj refleksiji na granici uzorka i kristala, zračenje ipak prodire na malu udaljenost unutar uzorka, do dubine od svega nekoliko μm (Grgić, 2019). Prodiranje reflektiranog zračenja u površinu s koje se reflektira ovisit će o: valnoj duljini, indeksima loma dvaju materijala, kao i kutu zračenja (Slika 17.).



Slika 16. Glavni dijelovi potrebni za FTIR spektroskopiju (prilagođeno prema: Stuart, 2004)



Slika 17. Shema prigušene totalne refleksije, gdje su n_1 i n_2 indeksi loma kristala i uzorka, a θ kut upadnog zračenja (preuzeto iz: Grgić, 2019)

4.4. Izrada baze podataka

Za potrebu izrade baze podataka analizirano je pet vrsta plastika (Tablica 3.), a to su: PET (polietilen-tereftalat), HDPE (polietilen visoke gustoće), LDPE (polietilen niske gustoće), PP (polipropilen) i PS (polistiren). Za izradu rada je prikupljeno 6 različitih plastičnih ambalaža, a to su: plastična vrećica (LDPE), plastična boca (PET), plava plastična čaša (PS), plastična ambalaža acetona (HDPE), bezbojni plastični poklopac (PP) i bijela plastična čaša (PS). Od svake od ovih 6 ambalaža izrezan je mali dio, veličine otprilike 1x1 cm, nakon čega je plastika

snimana gore opisanom FTIR spektroskopijskom tehnikom u ATR načinu snimanja. Za analizu plastike unesene u bazu podataka, kao i mikropastike iz frakcija korišten je Tensor 27 spektrometar (Slika 18.) u valnom području od $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Također, prije svakog snimanja prvo je potrebno snimiti pozadinske vrijednosti, tzv. *background*.

PET (polietilen-tereftalat) je u bazu podataka unesen pod nazivom Interna baza 1, HDPE (polietilen visoke gustoće) pod nazivom Interna baza 2b, LDPE (polietilen niske gustoće) pod nazivom Interna baza 4, PP (polipropilen) pod nazivom Interna baza 5, PS (polistiren) pod nazivom Interna baza 6 i Interna baza 6b. Isto tako, svaka od ovih plastika prikupljenih za izradu baze podataka, tretirana je vodikovim peroksidom, jer je upravo tretiranje vodikovim peroksidom postupak koji će se provoditi na lakim frakcijama izdvojenima pri procesu flotacije (Tablica 4.).



Slika 18. Tensor 27 spektrometar za snimanje FTIR spektara. Slikano na mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka PMF-a.

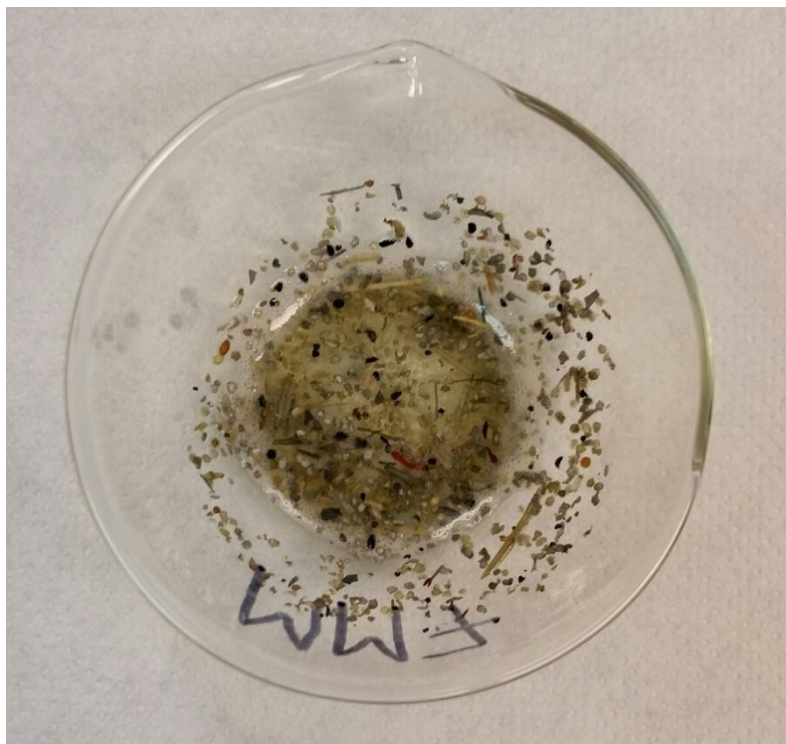
Tablica 4. Vrste plastike i nazivi u bazi podataka prije i nakon tretiranja s H₂O₂ (1:1)

Vrsta plastike	Naziv u bazi podataka	Naziv iste plastike tretirane H ₂ O ₂
PET (polietilen-tereftalat)	Interna baza 1	Interna baza 1 (H ₂ O ₂)
HDPE (polietilen visoke gustoće)	Interna baza 2b	Interna baza 2b (H ₂ O ₂)
LDPE (polietilen niske gustoće)	Interna baza 4	Interna baza 4 (H ₂ O ₂)
PP (polipropilen)	Interna baza 5	Interna baza 5 (H ₂ O ₂)
PS (polistiren)	Interna baza 6	Interna baza 6 (H ₂ O ₂)
	Interna baza 6b	Interna baza 6b (H ₂ O ₂)

4.5. Uklanjanje organskih nečistoća iz frakcija

U ovome radu bilo je potrebno ukloniti organske tvari i nečistoće iz lakih frakcija dobivenih metodom flotacije, a to su frakcije veličina 0,250-1,0 mm, 250-125 µm, 125-63 µm i <63 µm, kako bi se pri snimanju uzoraka FTIR tehnikom mogućnost pogreške pri dobivanju spektara mikroplastike svela na minimum. Uklanjanje organskih nečistoća se provodi pomoću alkalnih otapala i oksidativnih agensa kao što su KClO (30%), NaOH (56%), H₂SO₄ (96%), HNO₃ (65%), H₂O₂ (30%). U izradi ovoga rada za uklanjanje organskih nečistoća iz frakcija korištena je otopina vodikovog peroksida, točnije H₂O₂ (1:1), što znači da otopina sadrži jednak udio destilirane vode i 30%-tnog H₂O₂ (Slika 19.). Postupak odvajanja organskih tvari i nečistoća od mikroplastike je vrlo bitan korak u analizi mikroplastike. Ako se ovaj korak ne provede, postoji mogućnost toga da organske tvari i nečistoće ostanu pomiješane s mikroplastikom, što u konačnici prilikom kvalitativne i kvantitativne analize može dati pogrešne rezultate, odnosno lažne pozitivne i negativne rezultate. Ova metoda primjenjivana je na lakim frakcijama dobivenim metodom flotacije veličine 0,250-1,0 mm, 250-125 µm, 125-63 µm i <63 µm, dok na frakcijama većim od 1,0 mm ova metoda nije korištena. Nakon što su organske nečistoće uklonjene iz frakcija, frakcije su ponovno izvagane pomoću analitičke vage, slikane pod lupom i snimljene FTIR tehnikom u ATR načinu snimanja kako bi se utvrdilo postoje li razlike među

spektrima nakon tretiranja frakcija vodikovim peroksidom. Slikanjem frakcija pod lupom, moglo se primijetiti da je organska tvar donekle uklonjena, ali ne u potpunosti.



Slika 19. Mikroplastika i organska tvar pomiješana s otopinom H_2O_2 (1:1)

4.6. Priprema uzoraka za mjerenje koncentracije metala u tragovima

Prije mjerenja koncentracija metala u uzorcima, bilo je potrebno obaviti nekoliko prethodnih koraka. Prvi korak bio je oprati potrebno laboratorijsko posuđe i materijal, a to su: plastična pinceta, plastična žlica, kvarcne kivete, staklene tikvice volumena 100 ml i specijalne bočice za pripremu i razaranje uzoraka otopina širokoga grla volumena 250 ml .

Razlog korištenja plastične žlice i pincete je taj što je cilj rada mjerenje koncentracije metala koji se adsorbiraju na površinu mikroplastike, stoga bi se korištenjem metalnoga pribora mogao zagađiti uzorak mikroplastike, pa se korištenjem plastičnoga pribora pri izdvajanju mikroplastike minimizira mogućnost pogreške. Sav navedeni laboratorijski pribor i posuđe oprano je uz korištenje 10%-tne dušične kiseline, p.a. HNO_3 (10% v.v) i Milli-Q[®] vode (destilirana i deionizirana voda). Nakon toga slijedi izdvajanje mikroplastike iz frakcija različitih veličina. Plastična pinceta i plastična žlica su korištene pri izdvajanju mikroplastike

iz frakcija veličine: >4mm, 2-4 mm, 1-2 mm i 0,250-1,0 mm. Mikroplastiku je golim okom bilo moguće izdvojiti iz frakcija veličine >4 mm, 2-4 mm i 1-2 mm, dok se za izdvajanje mikroplastike iz frakcije veličine 0,250 mm - 1,0 mm koristila lupa proizvođača Zeiss koja je dala uvećanje od 3,2 puta materijala u uzorku. Za svaku od gore navedenih frakcija mikroplastika se izdvajala na dva poduzorka. Prvi koji je sadržavao mikroplastiku miješanog sadržaja i drugi koji je sadržavao samo stiropor, odnosno polistiren. Razlog takvog načina izdvajanja mikroplastike je utvrditi kolika je razlika u koncentraciji metala koji se adsorbiraju na površinu mikroplastike miješanog sadržaja, u odnosu na poduzorke koji sadrže samo stiropor.

Nakon izdvajanja mikroplastike iz frakcija, slijedi vaganje mikroplastike, pri čemu je korištena digitalna vaga s 3 decimale, proizvođača KERN & Sohn GmbH, model EMB 200-3 (Slika 20.). Vaganje se provodilo na način da se kvarcna kiveta stavila u staklenu čašu i kada bi vaga pokazala određenu vrijednost, obavljeno je tariranje, a kada bi vaga pokazala 0,000 g, mikroplastika se prebacivala u kvarcnu kivetu. Kvarcne kivete su kemijski inertne, te ne otpuštaju metale u tragovima. Nazivi i mase izdvojene mikroplastike u gramima nalaze se u Tablici 5.



Slika 20. Laboratorijska vaga s 3 decimale. Proizvođač KERN & Sohn GmbH, model EMB 200-3.

Tablica 5. Oznake kiveta i mase izdvojene mikroplastike

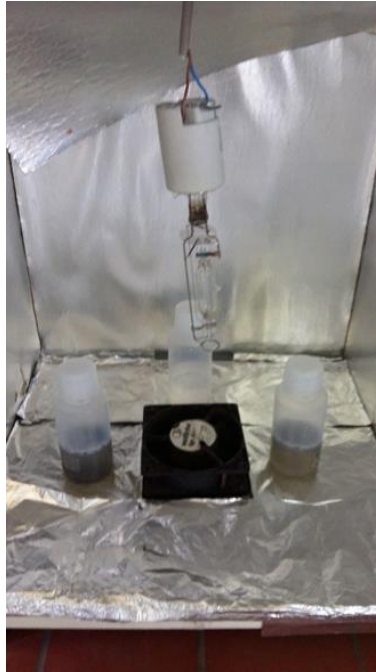
Oznaka kivete	Masa uzorka (g)
2B (MM 500 ml/ 9/2019 / >4mm / miješana MP) – 1MP	0,971
6A (MM 500 ml/ 9/2019 / >4mm / stiropor) – 1S	0,105
K1 (MM 500 ml/ 9/2019 / 2-4 mm / miješana MP) – 2MP	0,950
4/7 (MM 500 ml/ 9/2019 / 2-4 mm / stiropor) – 2S	0,199
3a (MM 500 ml/ 9/2019 / 1-2 mm/ miješana MP) – 3MP	0,841
12a (MM 500 ml/ 9/2019 / 1-2 mm/ stiropor) – 3S	0,139
K1 (MM 500 ml/ 9/2019 / 0,250-1,0 mm / miješana MP) – 4MP	0,377
2B (MM 500 ml/ 9/2019 / 0,250-1,0 mm/ stiropor) – 4S	0,121

Idući korak je dodavanje kiselina u kvarcne kivete (Slika 21.) koje sadrže gore navedene mase mikroplastike, s ciljem skidanja metala s površine mikroplastike i dospijevanja istih u otopinu. U okviru ovog diplomskog rada korištene su koncentrirane s.p. perklorna (HClO_4) i dušična kiselina (HNO_3). Kiseline su u kvarcne kivete prenošene pomoću pipete volumena do 1 ml. U svaku je kivetu otpipetrano po 6 ml HNO_3 i 4 ml HClO_4 . Zatim su kvarcne kivete poklopljene odgovarajućim čepovima i omotane parafilmom. Uzorci su stajali 48 sati u digestoru, i povremeno su protrešeni. Nakon 48 sati, s kvarcnih kiveta je skinut parafilm i pipetom je otopina iz kiveta prenesena u odmjerne staklene tikvice volumena 100 ml, te je razrijeđena Milli-Q vodom do oznake 100 ml.

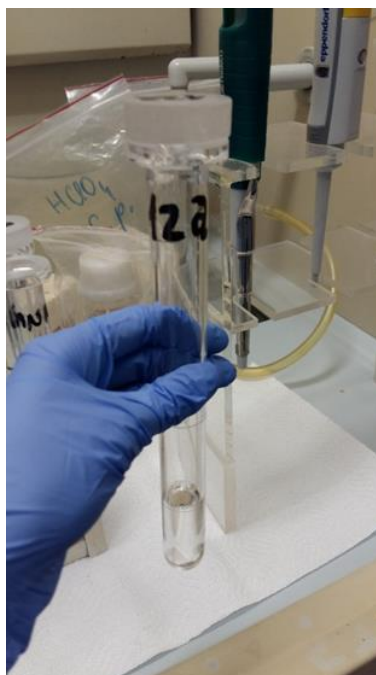


Slika 21. Kvarcna kiveta s uzorkom mikroplastike te 6 ml s.p. HNO₃ i 4 ml s.p. HClO₄

Zatim se sadržaj iz tikvice prenio u bocu od 250 ml (PFA) za pripremu i razaranje uzoraka otopina. Boce se stavljaju na UV zračenje na valnoj duljini od 253,7 nm tijekom 24 sata (Slika 22.) UV zračenjem se razaraju ostaci organskih kompleksa metala radi potpunog mjerenja koncentracija. Ono što je svakako bitno u cijelom ovom postupku, jest osigurati kontrolni uzorak (Slika 23). To je uzorak koji ne sadrži mikroplastiku, nego isključivo 6 ml supra pur HNO₃ i 4 ml supra pur HClO₄ kiseline. Ovaj uzorak je prošao isti postupak kao i uzorci koji sadrže mikroplastiku. S obzirom da su u dio uzoraka koncentrirane kiseline dodavane jedan dan, a u drugi dio uzoraka drugi dan, tako postoje i dva kontrolna uzorka.



Slika 22. UV lampa sa specijalnim bočicama za pripremu i razaranje uzoraka otopina



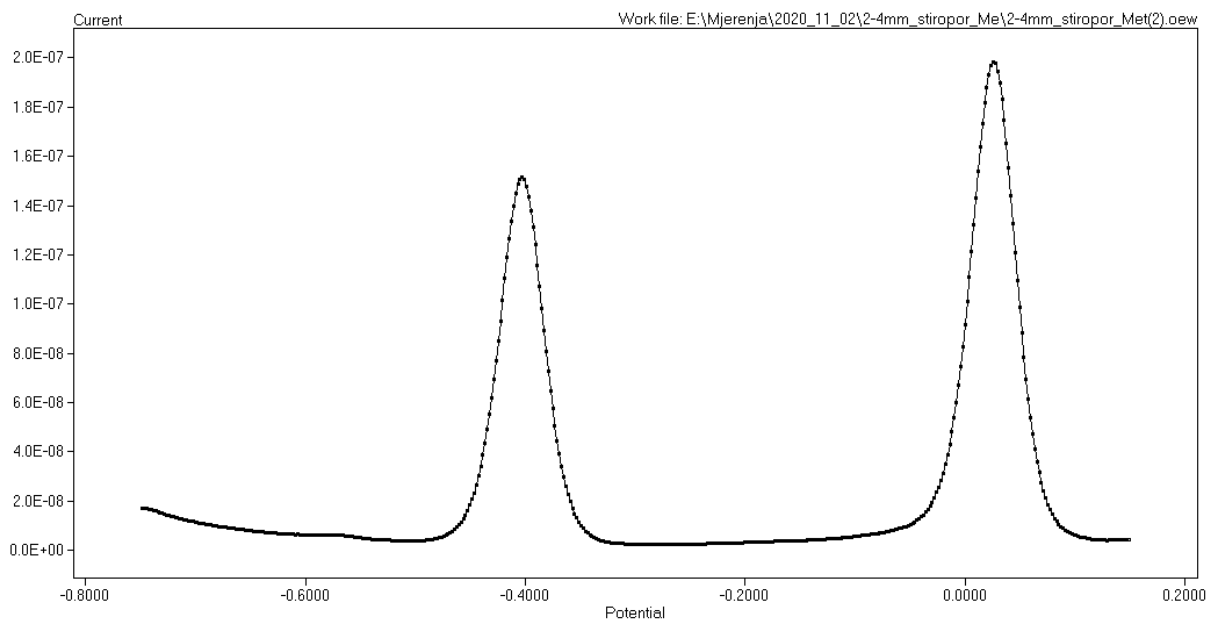
Slika 23. Kontrolni uzorak koji sadrži 6 ml HNO₃ i 4 ml HClO₄ koncentriranih s.p. kiselina

Osim mjerenja koncentracije metala koji se adsorbiraju na površinu mikroplastike, mjerena je i koncentracija metala u morskoj vodi. Uzorci vode sakupljeni su u dva navrata, točnije u veljači i lipnju 2020. godine na dvjema lokacijama, a to su lokacije Mala Martinska i Jadrija. Uzorci vode su filtrirani kroz filtere pora 0,45 μm kako bi se dobila otopljena frakcija metala u tragovima. Osim u filtriranim uzorcima, koncentracija metala mjerena je i u uzorcima koji nisu filtrirani, a to su uzorci koji predstavljaju ukupan metal u morskoj vodi.

4.7. Diferencijalna pulsna voltometrija anodnog otapanja

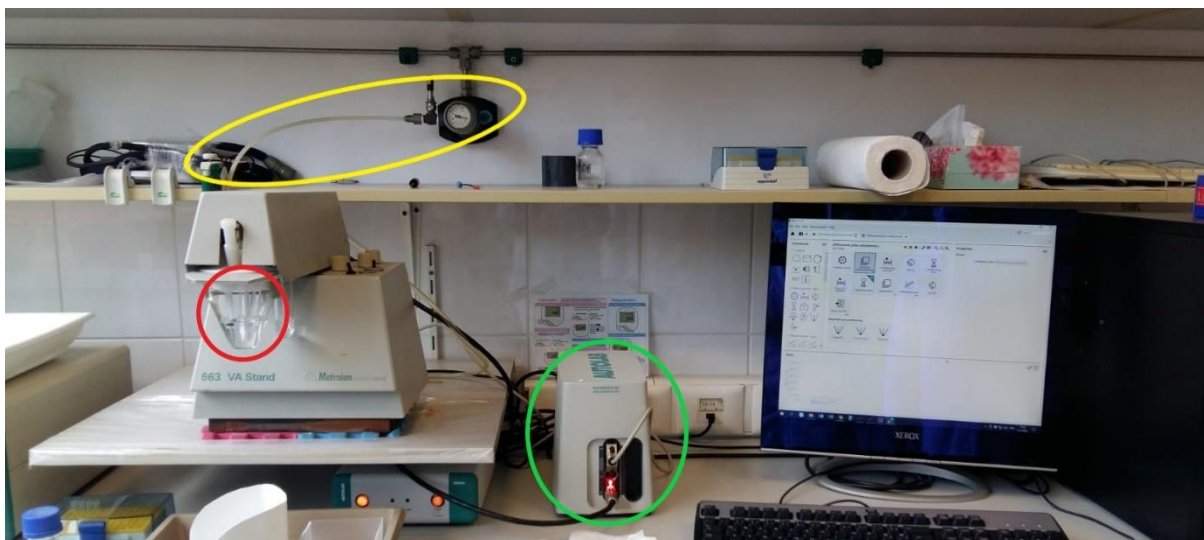
U ovome radu korištena je elektroanalitička metoda diferencijalne pulsne voltometrije anodnog otapanja. Elektroanalitičke metode se zbog svoje osjetljivosti na mnoge reaktivne i potencijalno toksične frakcije često koriste pri određivanju tragova metala. Nadalje, riječ voltometrija je skraćenica volt-ampero-metrija, što znači da se napon na radnoj elektrodi postupno mijenja, dok struja ovisi o oksidacijskim ili redukcijским reakcijama na radnoj elektrodi (Cuculić i Branica, 2002). Voltometrija anodnog otapanja sastoji se od tri odvojene operacije, a to su:

1. akumulacija ili predkoncentriranje koje se u ovome slučaju postiže elektrolizom, pri čemu se stvaraju amalgami s ispitivanim metalima. Točnije, radna elektroda, odnosno viseća živina kap daje elektron metalnim ionima u otopini, pri čemu se oni akumuliraju u kapljici žive u elementarnom stanju.
2. smirivanje koje je potrebno za ujednačavanje koncentracije nastalog amalgama u volumenu žive
3. otapanje akumulirane specije promjenom potencijala odgovarajućeg smjera, pri čemu metali otpuštaju elektron i ponovno prelaze u ionsko stanje, a koncentracije pojedinih metala su proporcionalne visini vrha vala na snimljenom voltamogramu (Slika 24.).



Slika 24. Primjer voltamograma mjerenja metala u jednom od uzoraka mikroplastike; obrada u programu ECDSOFT-ElectroChemistry Data SOFTWARE. Razvijeno unutar LFKT-a, dr. sc. Dario Omanović.

Što se tiče elektroda korištenih pri voltametriji anodnog otapanja i općenito izradi ovoga rada, kao radna elektroda korištena je viseća živina kap, a prije svakog novog mjerenja potrebno je na vrhu elektrode osigurati novu živinu kap. Kao referentna elektroda prema kojoj se mjeri potencijal vrha vala, korištena je srebro/srebrov klorid/natrijev klorid elektroda, odnosno Ag/AgCl/c(NaCl). Radi se o elektrodi konstantnog potencijala koja je uronjena u ispitivani elektrolit kako bi se smanjio otpor članka, a time i pad napona. U sustavu je i protuelektroda od staklastog ugljika (radi smanjenja gubitka iona metala adsorpcijom). Osim tri navedene elektrode, elektrodni sustav sadrži i miješalicu koja omogućuje ravnomjernu raspoređenost metalnih iona u elektrolitu i puhalicu za dušik, pomoću koje se otopina zasićuje dušikom i na taj način uklanja kisik iz otopine, jer njegov oksidacijski potencijal odgovara onom od bakra (Slika 25.).

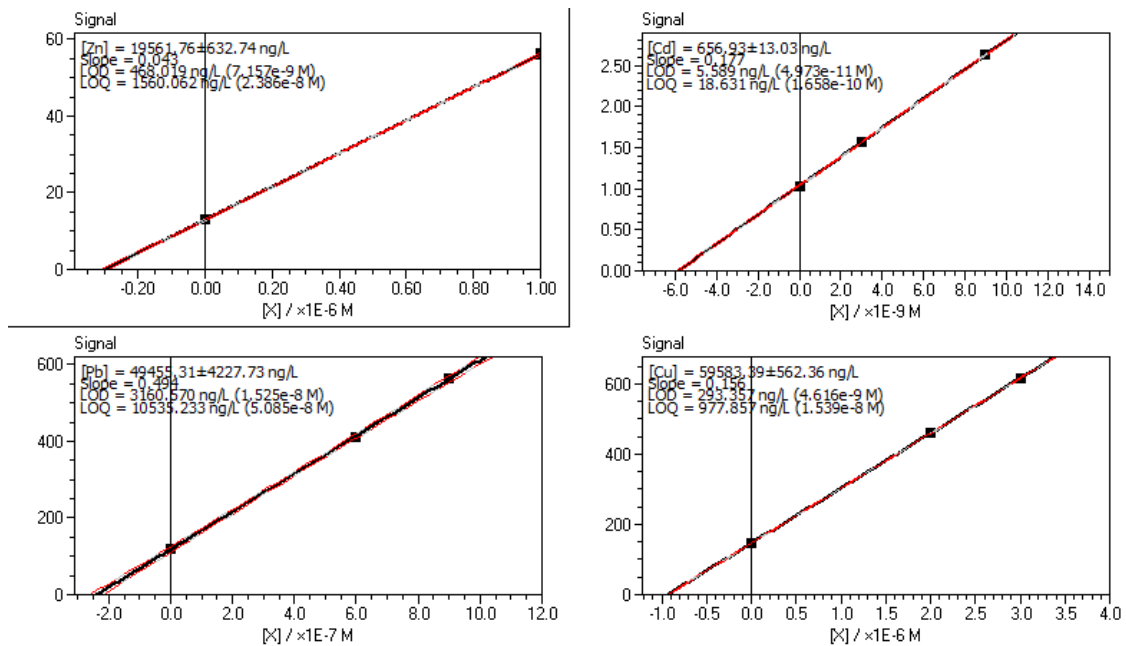


Slika 25. Oprema potrebna za provođenje metode diferencijalne pulsne voltametrije anodnog otapanja. Crveno - elektrolitski članak koji sadrži staklenu ćeliju, miješalicu, protulektrodu, radnu elektrodu, referentnu elektrodu i puhalicu za dušik (proizvođač Metrohm, model 663 VA Stand). Žuto - cijev i ventil za dovod dušika. Zeleno - potenciostat/galvanostat (proizvođač Metrohm, model Autolab/PGSTAT204). Slikano na Institutu Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Laboratorij za fizičku kemiju tragova.

Koncentracija metala adsorbiranih na površinu mikroplastike mjerena je na frakcijama koje sadrže materijal: >4 mm, 2-4 mm, 1-2 mm, 0,250-1,0 mm. Materijal u frakcijama manjim od 0,250 mm bio je presitan da bi se mogao izdvojiti uz upotrebu plastične pincete i optičke lupe. Kao što je već u prethodnom poglavlju navedeno, za svaku od ovih frakcija koncentracija metala u tragovima se mjerila za miješanu mikroplastiku zasebno i za stiropor zasebno s ciljem dobivanja zaključka hoće li se metali u većim koncentracijama adsorbirati na stiropor ili miješanu mikroplastiku. U uzorcima je mjerena koncentracija Cd, Pb i Cu, zatim posebno koncentracija Zn. Razlog tome je taj što je oksidacijski potencijal Zn puno negativniji od ostala tri metala, te kako bi se dobila njegova koncentracija u otopinu je potrebno dodati pufer koji pomiče voltametrijsku krivulju prema negativnijem potencijalu. Kod mjerenja koncentracije Cd, Pb i Cu u otopini, mjerenje je provedeno na način da je iz bočice za pripremu i razaranje uzoraka otopina presut volumen od 15 ml uzorka u plastičnu kivetu i zatim je sadržaj kivete presut u staklenu ćeliju koja je stavljena na držač, gdje se nadalje obavilo voltametrijsko mjerenje. Kod mjerenja koncentracije Zn u otopini, bilo je potrebno razrijediti otopinu Milli-Q vodom na način da je iz specijalne bočice za pripremu i razaranje uzoraka otopina otpipetirano 1,5 ml uzorka i preneseno u plastičnu kivetu, te je tih 1,5 ml otopine razrijeđeno 10 puta, odnosno do oznake od 15 ml i zatim je sadržaj kivete presut u staklenu ćeliju gdje je nadalje obavljeno voltametrijsko mjerenje. Razlog

razrjeđenja otopine kod mjerenja koncentracije Zn je velika kiselost otopine, s pH između 1-2, što onemogućuje dobivanje voltametrijske krivulje za potencijal na kojemu se nalazi Zn. Zato je kod mjerenja koncentracije Zn osim razrjeđenja otopine Milli-Q vodom, dodavan i pufer koji povisuje pH otopine i pomiče voltametrijsku krivulju prema negativnijem potencijalu. Pa tako primjerice kod mjerenja koncentracije Cd, Pb i Cu vrijeme akumulacije je uglavnom 300 sekundi, dok kod mjerenja koncentracije Zn vrijeme akumulacije iznosi uglavnom 30 sekundi. Razlog tome je više koncentracija cinka u otopini, nego što je to kod primjerice kadmija, olova ili bakra, pa je potrebno i kraće vrijeme akumulacije da bi se dobila već znatna koncentracija. Također, kod mjerenja koncentracije cinka uzorcima je dodavan pufer, točnije kontrolnim uzorcima oko 10 puta više pufera nego realnim uzorcima, a razlog tome je nerazrjeđenost kontrolnih uzoraka Milli-Q vodom, što znači da im je pH bio izrazito nizak, a da bi se dobila određena koncentracija Zn (radi analitičkog „prozora“ metode) u uzorcima bilo je potrebno povisiti pH otopine dodavanjem pufera.

Za izračun koncentracija navedenih metala korištena je metoda standardnog dodatka koja se u teoriji sastoji od najmanje tri koraka. Prvi je mjerenje signala analita u uzorku, drugi dodavanje poznate koncentracije analita, a treći ponovno mjerenje signala analita. Samo jednim dodatkom poznate koncentracije analita nužna je pretpostavka da smo u linearnom dijelu odnosa signala i koncentracije analita, dok sljedeći dodaci standardne otopine analita omogućuju veću preciznost i dokazuju ili opovrgavaju pretpostavku o linearnosti odaziva prema koncentraciji (Malenica, 2016). Ovi koraci su provedeni i u okviru ovoga diplomskoga rada na način da je prvo izmjerena koncentracija pojedinih metala u uzorku bez dodavanja standardnog dodatka, zatim je otopini dodan standardni dodatak, te je ponovno izmjerena koncentracija metala u otopini. Dodavanje standardnog dodatka je ponavljano dva do tri puta, kako bi se dobilo što više točaka i mogao se dobiti što precizniji pravac. Na Slici 26. nalazi se pravac dobiven za svaki metal zasebno u uzorku 4MP.



Slika 26. Odsječak pravaca na x-osi pokazuje koncentracije metala dobivene metodom standardnih dodataka; obrada u programu Standard Addition Plot. Razvijeno unutar LFKT-a, dr. sc. Dario Omanović.

Kako bi se u konačnici dobili maseni udjeli metala u $\mu\text{g/g}$ prvo je bilo potrebno dobiti masene koncentracije metala u otopini bez razrjeđenja u $\mu\text{g/L}$. Iznimka je bilo mjerenje koncentracije Zn u otopini, gdje je rađeno razrjeđenje od 10 puta, točnije na 1,5 ml otopine dodana je Milli-Q voda do oznake 15 ml. Također, dobivene su koncentracije ispitivanih metala u kontrolnim uzorcima, te su oduzimanjem koncentracija metala u otopini bez razrjeđenja od koncentracije metala u kontrolnim uzorcima dobivene koncentracije metala u volumenu od 100 ml, koji se prethodno nalazio u specijaliziranim bočicama za pripremu i razaranje uzoraka otopina. Zatim su dobivene mase metala u μg u 100 ml uzorka pomoću formule $n = c \times V$, gdje je c koncentracija ispitivanih metala, a V volumen otopine (Tablica 6.). Naposljetku, je dobiven maseni udio pojedinog metala u μg po gramu uzorka, a dobije se tako da se mase metala u μg u 100 ml uzorka podijele s masom mikroplastike koja je odvagana na početku. Uzorak 1MP sadrži miješanu mikroplastiku veću od 4 mm, uzorak 2MP miješanu mikroplastiku veličine 2-4 mm, uzorak 3MP miješanu mikroplastiku od 1-2 mm i 4MP miješanu mikroplastiku od 0,250-1,0 mm. Uzorak 1S sadrži stiropor, odnosno polistiren veći od 4 mm, uzorak 2S polistiren veličine od 2-4 mm, uzorak 3S polistiren od 1-2 mm i uzorak 4S polistiren od 0,250-1,0 mm.

Tablica 6. Koncentracije metala u $\mu\text{g/L}$ i ukupne mase metala u 100 ml otopine dobivene elektrokemijskom tehnikom diferencijalne pulsne voltametrije anodnog otapanja

Koncentracije ($\mu\text{g/L}$) u otopini bez razrjeđenja								
Uzorak	Zn**	+/-	Cd	+/-	Pb	+/-	Cu	+/-
Blank_1*	13,342	0,255	0,021	0,006	2,903	0,200	0,691	0,020
1MP	94,822	5,778	2,180	0,150	24,253	1,240	38,037	1,940
2MP	69,791	4,876	0,176	0,008	13,778	1,117	17,200	1,400
3MP	119,337	5,212	0,204	0,180	34,390	2,420	24,060	0,690
1S	92,821	6,325	0,208	0,014	19,310	1,450	22,410	0,640
2S	112,962	3,477	0,288	0,010	25,033	1,449	26,597	0,416
3S	109,990	8,443	0,272	0,032	25,445	1,583	23,914	0,808
Blank_2*	9,831	0,354	0,009	0,001	0,327	0,000	1,239	0,031
4MP	199,010	6,439	0,656	0,013	49,455	4,230	59,583	0,562
4S	190,652	13,283	0,435	0,040	41,535	4,316	41,041	3,905
Koncentracije ($\mu\text{g/L}$) nakon oduzimanja blankova								
Uzorak	Zn	+/-	Cd	+/-	Pb	+/-	Cu	+/-
Blank_1	-	-	-	-	-	-	-	-
1MP	81,480	5,523	2,159	0,144	21,350	1,040	37,346	1,920
2MP	56,449	4,621	0,155	0,002	10,875	0,917	16,509	1,380
3MP	105,995	4,957	0,183	0,174	31,487	2,220	23,369	0,670
1S	79,479	6,070	0,187	0,008	16,407	1,250	21,719	0,620
2S	99,620	3,222	0,267	0,004	22,130	1,249	25,906	0,396
3S	96,648	8,188	0,251	0,026	22,542	1,383	23,223	0,788
Blank_2	-	-	-	-	-	-	-	-
4MP	185,668	6,184	0,647	0,004	49,128	4,230	58,344	0,531
4S	177,310	13,028	0,426	0,031	41,208	4,316	39,802	3,874
Ukupne mase metala (μg) u 100 ml uzorka								
Uzorak	Zn	+/-	Cd	+/-	Pb	+/-	Cu	+/-
1MP	8,148	0,552	0,216	0,014	2,135	0,104	3,735	0,192
2MP	5,645	0,462	0,016	0,000	1,088	0,092	1,651	0,138
3MP	10,600	0,496	0,018	0,017	3,149	0,222	2,337	0,067
4MP	18,567	0,618	0,065	0,000	4,913	0,423	5,834	0,053
1S	7,948	0,607	0,019	0,001	1,641	0,125	2,172	0,062

2S	9,962	0,322	0,027	0,000	2,213	0,125	2,591	0,040
3S	9,665	0,819	0,025	0,003	2,254	0,138	2,322	0,079
4S	17,731	1,303	0,043	0,003	4,121	0,432	3,8980	0,387

5. Rezultati

5.1. Mikroplastika izdvojena iz sedimenta

Sve čestice izdvojene mikroplastike snimljene su na FTIR-u u ATR načinu rada s ciljem dobivanja spektara. Točnije, snimljeno je ukupno 30 izdvojenih čestica mikroplastike iz frakcija, od kojih se za 23 čestice sa sigurnošću može reći kojoj vrsti plastike pripadaju. Preostalih 7 čestica mikroplastike se nisu dovoljno dobro preklapale s plastikom u bazi podataka, pa se ne može sa sigurnošću reći kojoj vrsti plastike pripadaju, a moguć razlog je degradacija čestica pod utjecajem sunčeve svjetlosti i djelovanja valova. Od 23 čestice mikroplastike kojima je određen sastav, 10 ih pripada polistirenu, 10 polipropilenu, 2 polietilenu visoke gustoće, te 1 polietilenu niske gustoće (Tablica 7.). Spektri izdvojenih čestica mikroplastike nalaze se u poglavlju Prilog. Što se tiče morfoloških značajki snimljenih čestica mikroplastike, snimljeno je najviše stiropora sferičnoga oblika i svi pripadaju polistirenu, te u nešto manjoj mjeri peleti, filmovi i nepravilni fragmenti koji pripadaju različitim vrstama plastike, od polipropilena do polietilena visoke i niske gustoće (Slika 27.-30.). Slika 31. prikazuje zastupljenost morfoloških oblika mikroplastike kod određenog tipa polimera, dok Tablica 8. prikazuje zastupljenost pojedinih vrsta plastike po frakcijama. Ono što se iz Tablice 8. može primijetiti je to da niti jedna izdvojena čestica mikroplastike manja od 125 μm nije dala spektar koji bi se podudarao s nekim spektrom iz baze podataka, što dovodi do zaključka da snimanje u ATR modu nije pogodno za čestice manje od 125 μm .

Tablica 7. Broj i postotak čestica mikroplastike koje pripadaju određenoj vrsti polimera. Brojevi 1, 2, 3, 4 i 5 u nazivu izdvojenih čestica mikroplastike označavaju veličinu frakcije, pa je tako 1 oznaka za frakciju > 4 mm, 2 oznaka za frakciju 2-4 mm, 3 oznaka za frakciju 1-2 mm, 4 oznaka za frakciju 0,250-1,0 mm i 5 oznaka za frakciju 125-250 μm

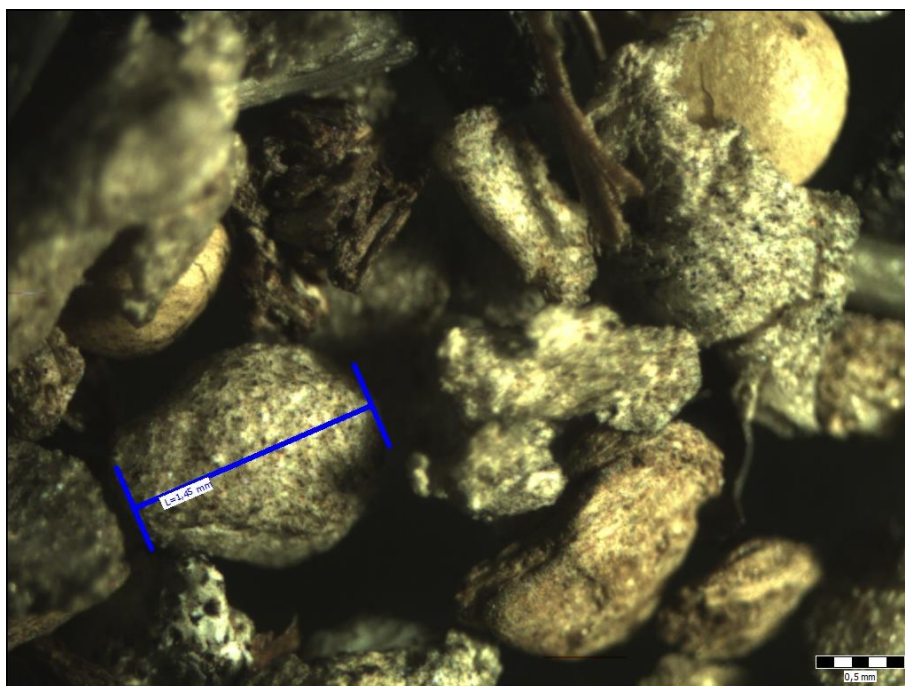
Vrsta plastike	Nazivi čestica mikroplastike koji pripadaju određenoj vrsti plastike	Ukupan broj čestica mikroplastike koje pripadaju određenoj vrsti plastike	Postotak (%)
PS (polistiren)	1 (stiropor) 1b (stiropor) 2b (stiropor) 2c (stiropor) 2d (stiropor) 2e (stiropor) 3 (stiropor) 3b (stiropor) 3c (stiropor) 3d (stiropor)	10	43,48
PP (polipropilen)	1 (film) 1b (film) 2 (pelet) 2c (pelet) 2 (nepravilni fragment) 2b (nepravilni fragment)	10	43,48

	2c (nepravilni fragment) 4 (org) 4 (H ₂ O ₂) 5 (H ₂ O ₂)		
HDPE (polietilen visoke gustoće)	1 (nepravilni fragment) 1b (nepravilni fragment)	2	8,695
LDPE (polietilen niske gustoće)	2b (pelet)	1	4,345

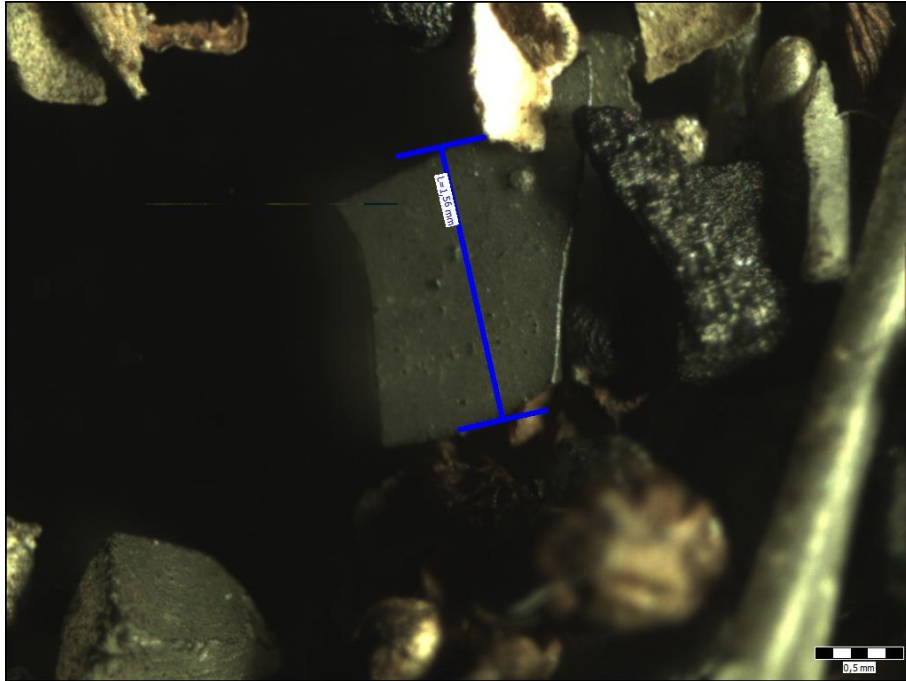
Tablica 8. Zastupljenost vrsta polimera po frakcijama

Veličina frakcije	Ukupan broj analiziranih čestica unutar frakcije	Vrste plastike pronađene u frakciji	Broj čestica mikroplastike koje pripadaju određenoj vrsti plastike	Postotak pojedinih vrsta plastike unutar frakcije (%)
>4 mm	6	PS, PP i HDPE	PS – 2 PP – 2 HDPE – 2	PS – 33,33 PP – 33,33 HDPE – 33,33
2 – 4 mm	11	PP, PS i LDPE	PP – 5 PS – 4 LDPE – 1 neodređeno - 1	PP – 45,45 PS – 36,37 LDPE – 9,09 neodređeno – 9,09

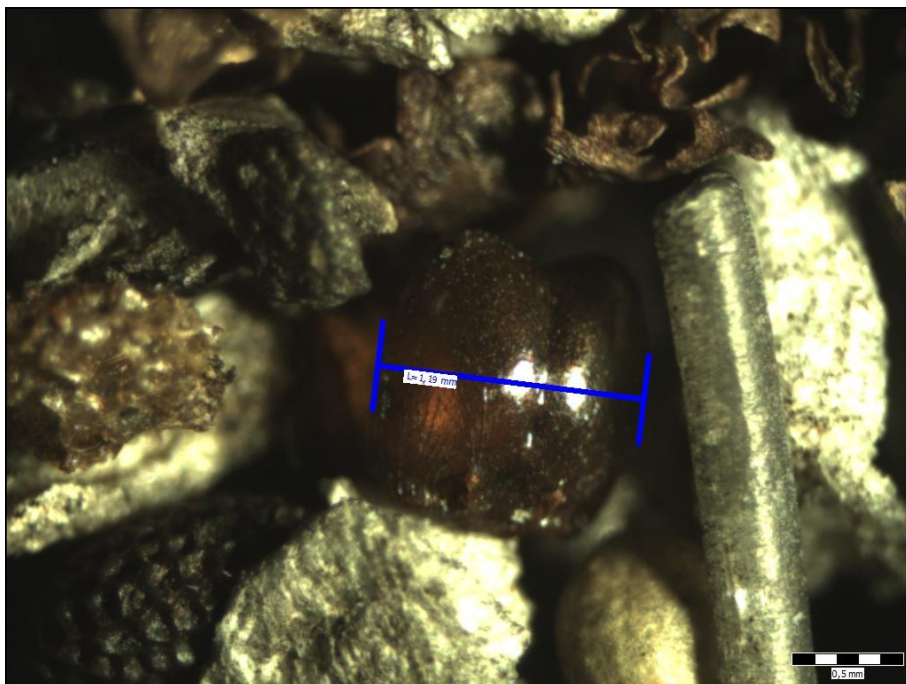
1 – 2 mm	5	PS	PS – 4 neodređeno - 1	PS – 80 neodređeno - 20
0,250 – 1 mm	2	PP	PP - 2	PP – 100
125 – 250 μm	2	PP	PP – 1 neodređeno – 1	PP – 50 neodređeno - 50
63 – 125 μm	2	neodređeno	neodređeno – 2	neodređeno - 100
< 63 μm	2	neodređeno	neodređeno – 2	neodređeno - 100



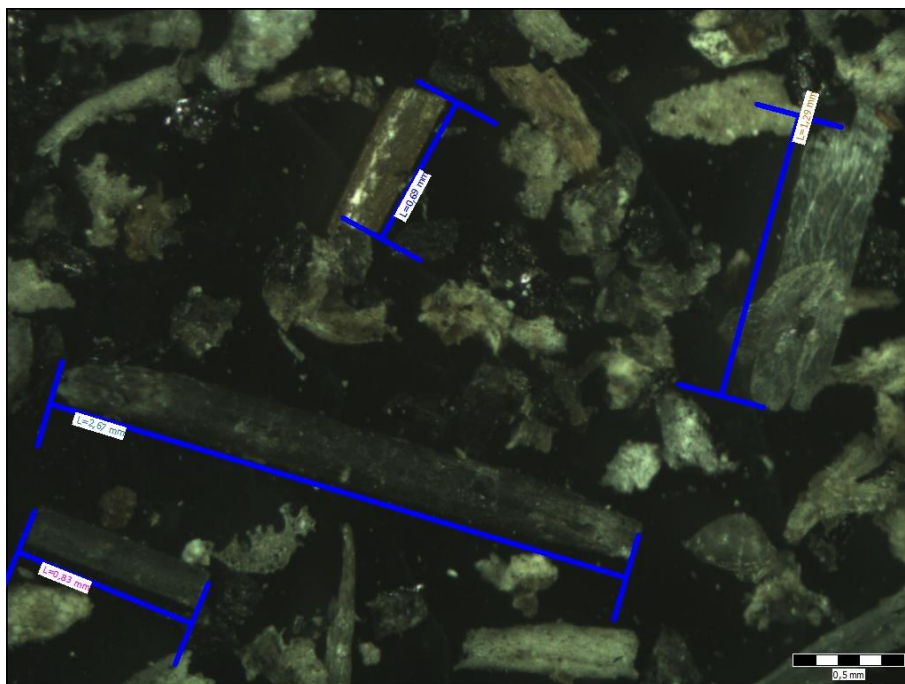
Slika 27. Primjer stiropora



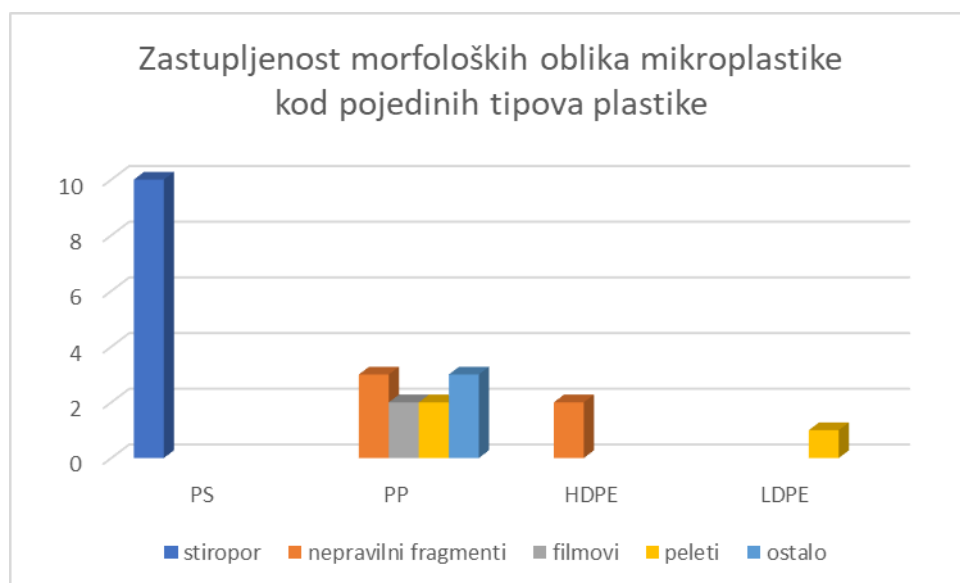
Slika 28. Primjer nepravilnog fragmenta



Slika 29. Primjer peleta



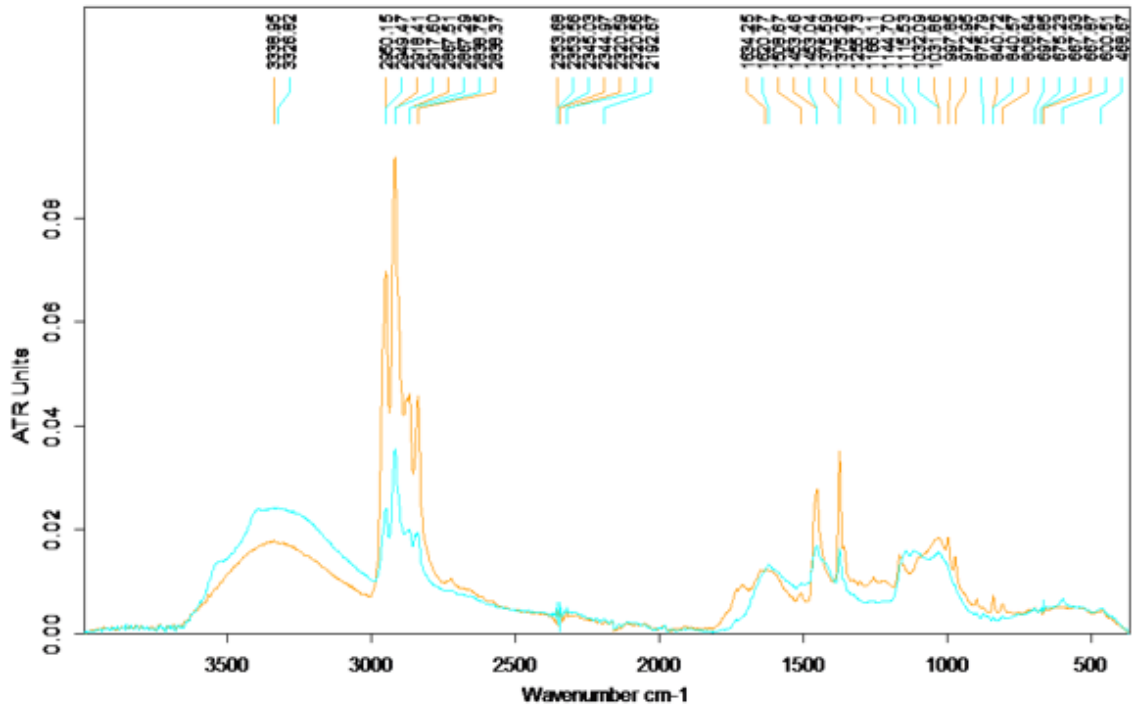
Slika 30. Primjer filmova



Slika 31. Zastupljenost morfoloških oblika mikroplastike kod pojedinih tipova plastike. U ostalo spadaju čestice izdvojene mikroplastike pod nazivom 4 (org), 4 (H₂O₂) i 5(H₂O₂). Oznaka (org) označava da mikroplastika nije tretirana vodikovim peroksidom i sadrži organske nečistoće, dok oznaka (H₂O₂) označava mikroplastiku koja je tretirana vodikovim peroksidom.

5.2. Usporedba spektara čestica mikroplastike prije i nakon tretiranja vodikovim peroksidom

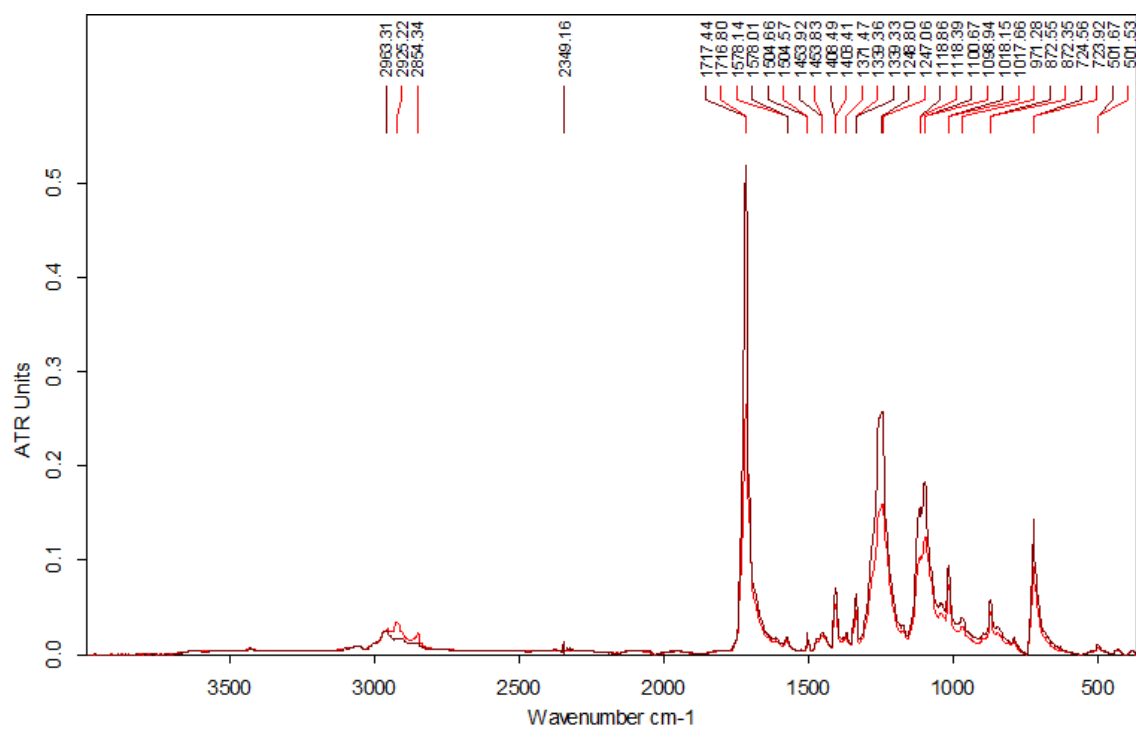
Nakon što je mikroplastika pomoću SPT-a izdvojena iz frakcija 0,250-1,0 mm, 125-250 μm , 63-125 μm i <63 μm , tretirana je vodikovim peroksidom. Jedino je za mikroplastiku iz frakcije 0,250-1,0 mm bilo moguće dobiti valjani spektar prije i nakon tretiranja uzoraka vodikovim peroksidom, a prikazan je na Slici 32. Na apscisi je označena duljina valova izražena u cm^{-1} , dok se na ordinati nalazi apsorbancija. Čestice mikroplastike iz frakcije 0,250-1,0 mm i prije i nakon tretiranja vodikovim peroksidom pokazuju vrpce koje su karakteristične za spektar polipropilena. Iako se vidi sličnost u izgledu između ova dva spektra i također pokazuju da apsorbiraju energiju na približno istim valnim duljinama, može se primijetiti da uzorak nakon tretiranja vodikovim peroksidom pokazuje čak i više vrpce karakterističnih za polipropilen u odnosu na spektar i vrpce dobivene prije tretiranja vodikovim peroksidom, a te vrpce su sljedeće: 1166.11 cm^{-1} , 997.85 cm^{-1} , 808.64 cm^{-1} . Dakle to su vrpce koje su karakteristične za polipropilen, a vidljive tek nakon tretiranja mikroplastike vodikovim peroksidom, što dovodi do zaključka da je vodikov peroksid zaista uklonio organske nečistoće iz uzorka i omogućio dobivanje kvalitetnijega spektra polipropilena. Izdvojena mikroplastika iz frakcija 125-250 μm , 63-125 μm i <63 μm sadržavala je presitne čestice mikroplastike da bi se ATR načinom snimanja dobili kvalitetni spektri.



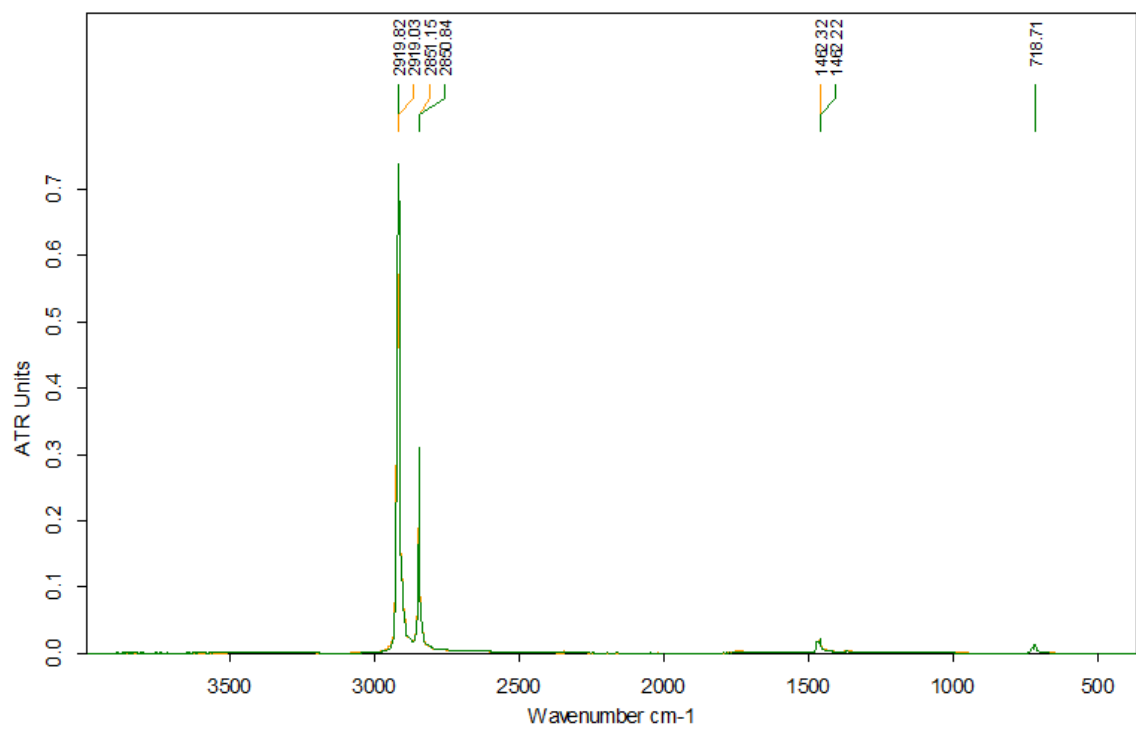
Slika 32. Mikroplastika izdvojena iz frakcije 0,250-1,0 mm prije tretiranja vodikovim peroksidom (plava) i nakon tretiranja vodikovim peroksidom (narančasta)

5.3. Usporedba spektara plastike iz baze podataka prije i nakon tretiranja vodikovim peroksidom

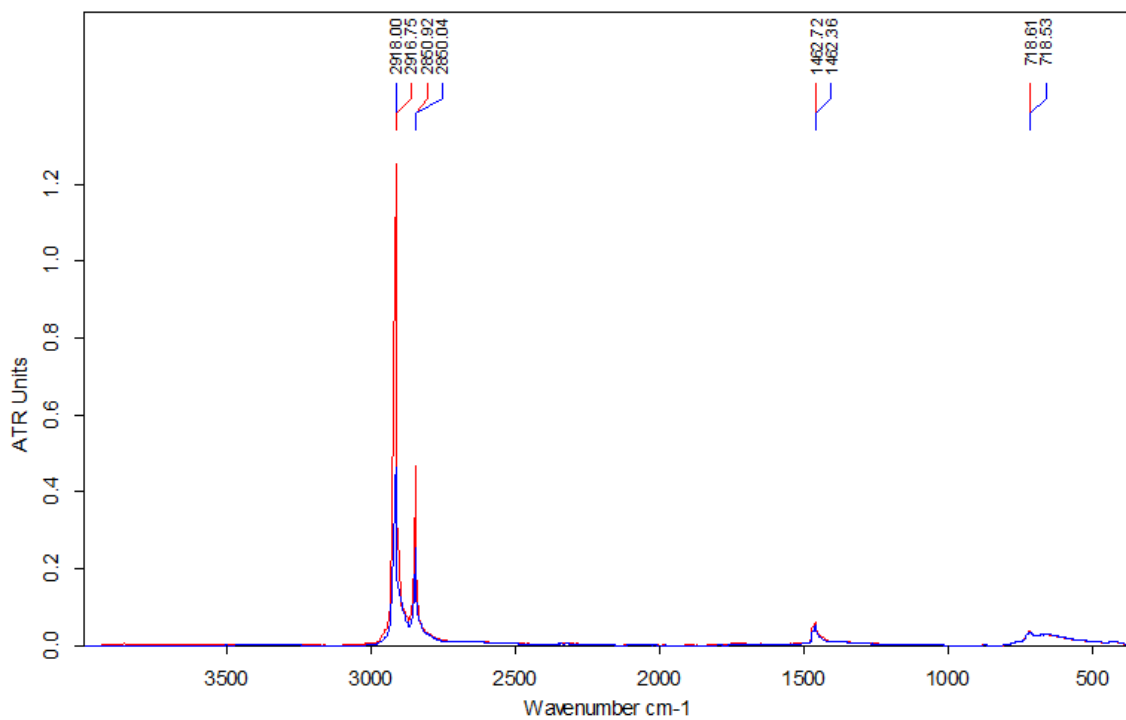
Kao što je već navedeno, 5 različitih vrsta plastike, odnosno 6 različitih vrsta ambalaža je snimljeno i uneseno u bazu podataka. Nakon toga, ta ista vrsta plastike je tretirana s H_2O_2 (1:1). Bilo ju je potrebno posušiti te onda ponovno snimiti. Razlog ponovnog snimanja bio je utvrditi hoće li postojati razlike u izgledu spektara plastika prije i nakon što je tretirana s vodikovim peroksidom, što je bitno, jer su i realni uzorci iz okoliša tretirani vodikovim peroksidom, pa se na ovaj način može utvrditi hoće li tretiranje mikroplastike iz okoliša vodikovim peroksidom dovesti do degradacije mikroplastike. Slike 33.-38. prikazuje vrpce i izgled spektara 5 različitih vrsta plastike, odnosno 6 različitih ambalaža prije tretiranja vodikovim peroksidom i nakon tretiranja vodikovim peroksidom. Na svim slikama je vidljivo gotovo savršeno poklapanje spektara, osim na slikama 37. i 38. gdje se vide lagana odstupanja, odnosno male razlike u izgledu spektara, što dovodi do zaključka da vodikov peroksid u pravilu ne utječe na degradaciju plastike, pa tako ni tretiranje mikroplastike iz sedimenta vodikovim peroksidom ne bi trebalo dovesti do degradacije mikroplastike.



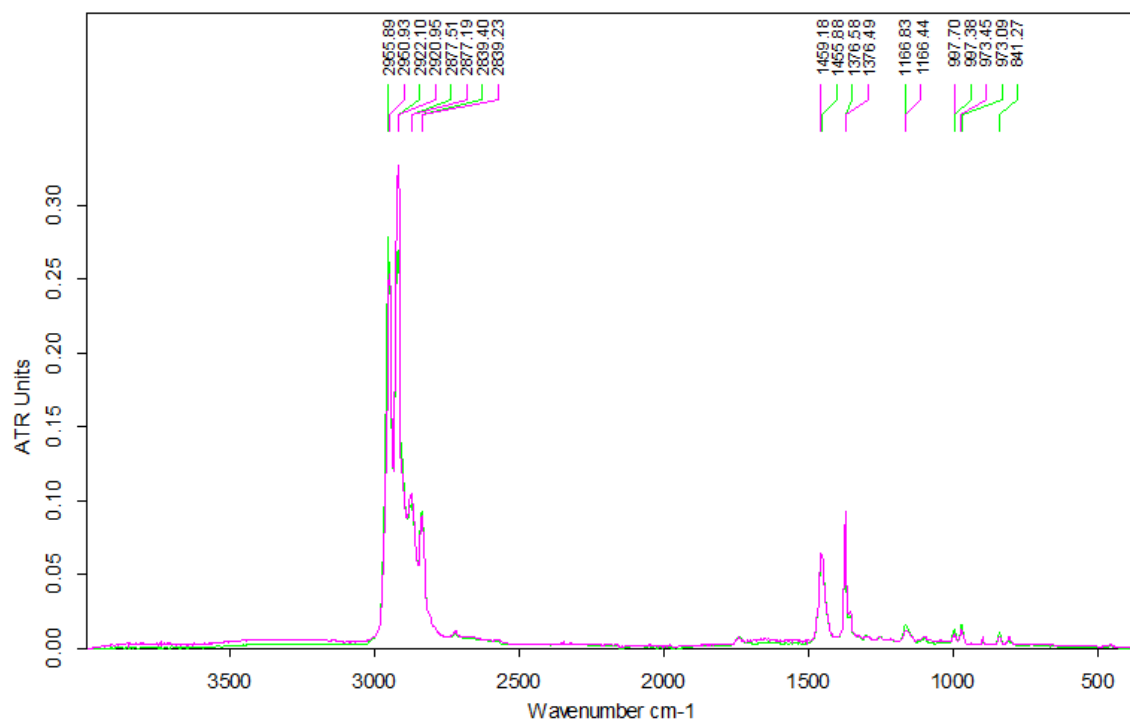
Slika 33. Usporedba spektara Interne baze 1 (crvena) i Interne baze 1 H₂O₂ (crna)



Slika 34. Usporedba spektara Interne baze 2b (žuta) i Interne baze 2b H₂O₂ (zelena)



Slika 35. Usporedba spektara Interne baze 4 (crvena) i Interne baze 4 H₂O₂ (plava)



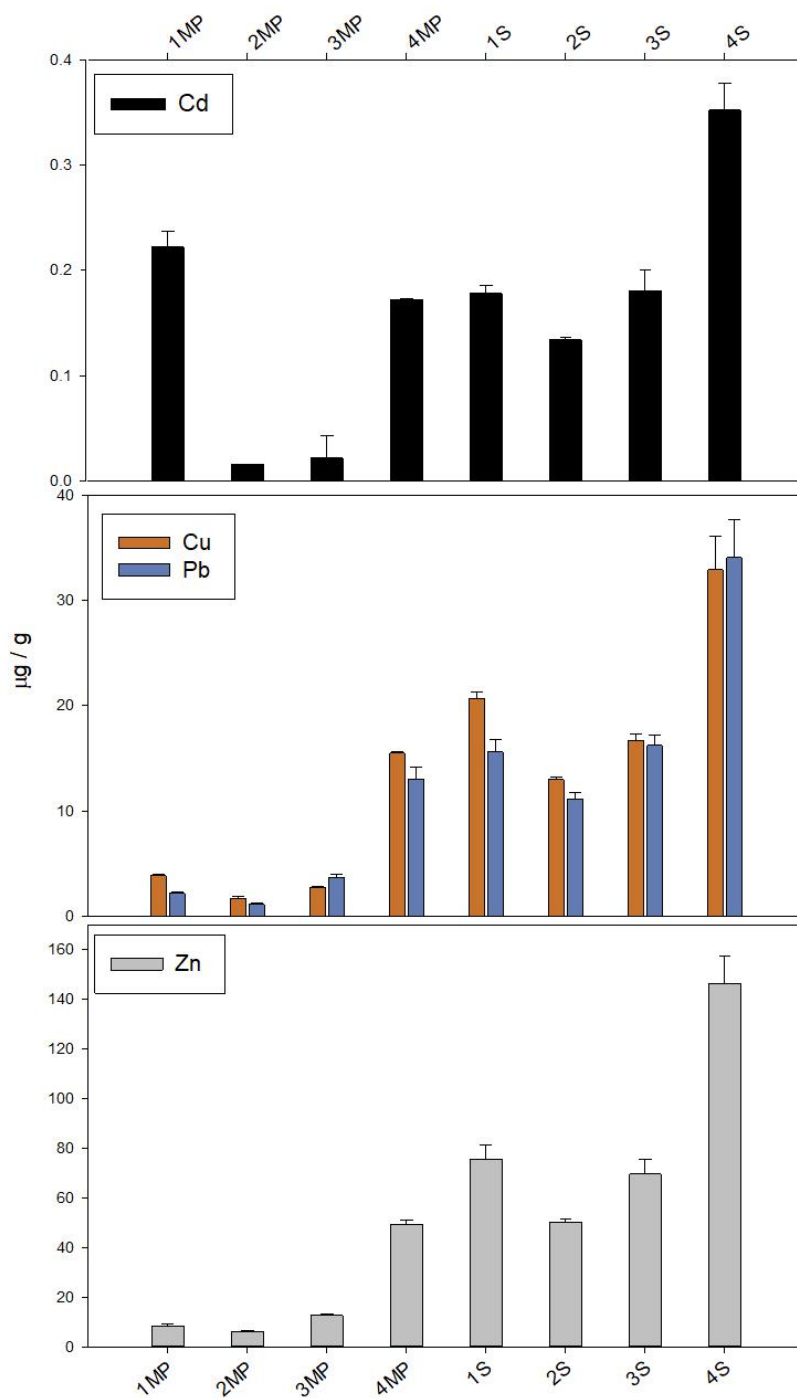
Slika 36. Usporedba spektara Interne baze 5 (zelena) i Interne baze 5 H₂O₂ (roza)

5.4. Rezultati voltametrijskoga mjerenja

Dobiveni su maseni udjeli pojedinog metala u μg po gramu uzorka, a prikazani su u Tablici 9. Ono što se iz grafa na Slici 39. može primijetiti je to da Zn ima znatno više od Cd, Pb i Cu, dok Cd ima najmanje. Također, iz grafa je vidljivo to da su maseni udjeli metala generalno veći u uzorcima stiropora, u odnosu na uzorke koji sadrže miješanu plastiku. Isto tako, primjećuje se da i kod uzoraka koji sadrže miješanu plastiku, kao i kod onih koji sadrže isključivo polistiren, maseni udjeli metala rastu sa smanjenjem veličine mikroplastike, pa tako uzorci veličine 0,250-1 mm sadrže najveće masene udjele metala. Iznimku čine uzorci 1MP i 1S, gdje je vidljivo da su maseni udjeli ispitivanih metala nešto veći od masenih udjela metala u frakciji 2-4 mm, a na nekim mjestima i 1-2 mm. Na Slici 40. se također vidi to kako Zn koji se adsorbira na površinu mikroplastike ima svakako više u odnosu na druge metale, dok su maseni udjeli Cd daleko najmanji. Maseni udjeli Pb i Cu su slični iako se može primijetiti da bakra ipak ima nešto više u većini uzoraka u odnosu na olovo.

Tablica 9. Maseni udjeli metala koji se adsorbiraju na površinu mikroplastike u $\mu\text{g/g}$

Uzorak	Zn	Cd	Pb	Cu
1MP	8,391	0,222	2,199	3,846
2MP	5,942	0,016	1,145	1,738
3MP	12,603	0,022	3,744	2,779
4MP	49,249	0,172	13,031	15,476
1S	75,694	0,178	15,626	20,685
2S	50,060	0,134	11,121	13,018
3S	69,531	0,181	16,217	16,707
4S	146,537	0,352	34,056	32,894



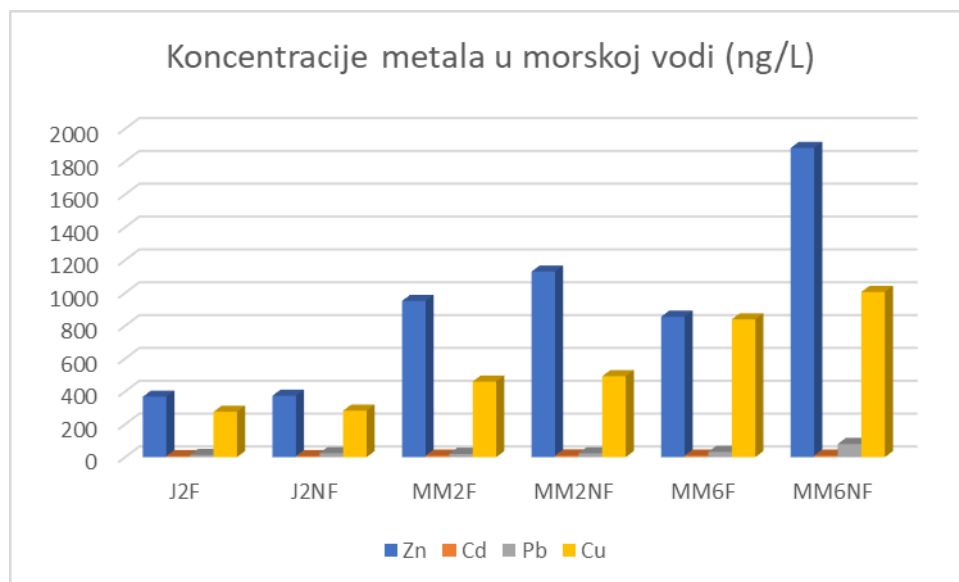
Slika 39. Maseni udjeli ($\mu\text{g/g}$) prikazani za svaki metal i uzorak posebno

Osim na površini mikroplastike, koncentracija metala u tragovima mjerena je i u morskoj vodi na dvije lokacije, Mala Martinska i Jadrija, prikazane u Tablici 10. Ono što se može primijetiti

na Slici 40. je to da su koncentracije metala u tragovima u morskoj vodi na lokaciji Jadrija znatno manje nego na lokaciji Mala Martinska. Osim toga, primjećuje se da su koncentracije Pb i Cu više u uzorcima iz lipnja na lokaciji Mala Martinska, u odnosu na one uzorkovane u veljači, što je posebno izraženo kod koncentracije bakra, koje su dvostruko veće nego u veljači. Također, koncentracije ukupnog metala u nefiltriranim uzorcima su značajno više od otopljenih frakcija metala (osim za Cd).

Tablica 10. Koncentracije Zn, Cd, Pb i Cu u morskoj vodi (ng/L) na lokacijama Mala Martinska i Jadrija. U stupcu Uzorak, J je oznaka za lokalitet Jadrija, a MM Mala Martinska. Broj 2 je oznaka za veljaču, a 6 za lipanj. F je oznaka za filtrirani uzorak, a NF za nefiltrirani uzorak.

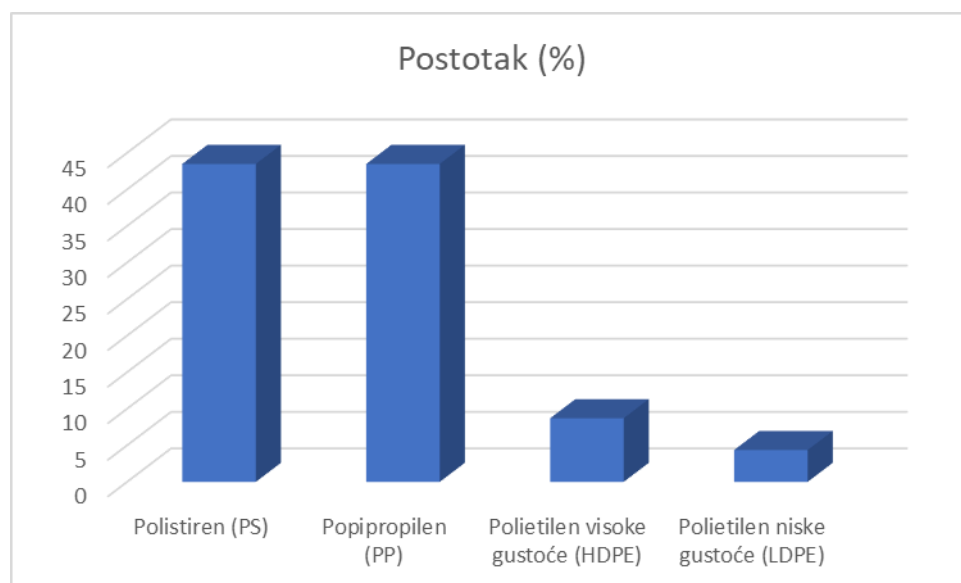
Uzorak	Zn	±	Cd	±	Pb	±	Cu	±
J2F	368	47	6,46	0,74	13,5	2,0	276	21
J2NF	374	48	6,68	1,32	24,0	3,7	283	44
MM2F	951	124	9,32	1,27	19,8	2,2	460	30
MM2NF	1130	115	10,05	1,07	23,5	3,2	493	37
MM6F	855	114	9,43	1,39	31,6	2,3	839	60
MM6NF	1883	66	9,64	1,16	80,3	4,5	1006	33



Slika 40. Koncentracije Zn, Cd, Pb i Cu u morskoj vodi (ng/L) na lokacijama Mala Martinska i Jadrija

6. Rasprava

Vrste plastike u sedimentu plaže Mala Martinska su određivane kako bi se ustanovilo je li sediment opterećen mikroplastikom, kao i kako bi se odredila zastupljenost pojedinih vrsta plastike u sedimentu plaže Mala Martinska. Osim preklapanja dobivenih spektara sa spektrima iz baze podataka, bitna je i usporedba dobivenih vrpca snimljenih uzoraka s vrpca karakterističnim za određenu vrstu plastike, pa tako u literaturi (Jung et al., 2017) navodi karakteristične vrpce za svaki pojedini tip plastike, baš kao i tip vibracije za pojedinu vrpcu (Tablica 3.). Od 23 uspješno determinirane čestice mikroplastike, 43,48% ih pripada polistirenu, 43,48% polipropilenu, 8,695% polietilenu visoke gustoće i 4,345% polietilenu niske gustoće (Slika 41.) što bi značilo da uzorkovani sediment sadrži najveći postotak polistirena i polipropilena, dok manji postotak čini polietilen visoke gustoće i naposljetku polietilen niske gustoće. Visok postotak polistirena objašnjava se činjenicom da je polistiren jedan od najrasprostranjenijih materijala u morskom, te naročito obalnom okolišu. U rezultatima se da primijetiti da sve snimljene čestice stiropora daju vrpce karakteristične polistirenu, što se objašnjava time što je polistiren polimer stirena od kojega se dobiva pjenasti materijal, ekspanzirani polistiren, poznatiji kao stiropor (Borić, 2018). Ono što se može primijetiti na spektrima snimljenih čestica stiropora u poglavlju Prilog je to da svi pokazuju poprilično izraženu vrpcu između $3350-3400\text{ cm}^{-1}$, na kojoj dolazi do O-H istežanja, što upućuje na to da je u uzorku moglo biti vode (Jung et al., 2017).



Slika 41. Zastupljenost pojedinih vrsta polimera dobivenih na temelju 23 uspješno snimljene čestice mikroplastike

Zastupljenost najviše različitih morfoloških oblika mikroplastike u ovome radu prisutna je kod polipropilena, točnije, mogu se naći nepravilni fragmenti, filmovi, peleti i ostalo. U ostalo spadaju čestice izdvojene mikroplastike pod nazivom 4 (org), 4 (H₂O₂) i 5 (H₂O₂). Naziv 4 (org) označava mikroplastiku izdvojenu iz frakcije 0,250-1,0 mm pomiješanu s organskom tvari, odnosno prije tretiranja vodikovim peroksidom, dok naziv 4 (H₂O₂) označava istu tu mikroplastiku iz frakcije 0,250-1,0 mm, ali tretiranu vodikovim peroksidom. Naziv 5 (H₂O₂) označava mikroplastiku izdvojenu iz frakcije 125-250 μm tretiranu vodikovim peroksidom. Sve ove izdvojene čestice mikroplastike pokazuju vrpce koje su karakteristične za polipropilen. Također, sve čestice mikroplastike, osim čestica 2 (pelet) i uzorka 2b (nepravilni fragment) pokazuju vrpcu između 3290-3400 cm⁻¹ za koju je karakteristično O-H istezanje, što također upućuje na prisutnost vode.

Osim od polipropilena, nepravilni fragmenti su sačinjeni i od polietilena visoke gustoće, točnije radi se o uzorcima 1 (nepravilni fragment) i 1b (nepravilni fragment) koji pokazuju gotovo savršeno poklapanje sa spektrom polietilena visoke gustoće iz baze podataka. Naposljetku, uzorak 2b (pelet) pokazuje vrpce koje su karakteristične za polietilen niske gustoće. Razlika u spektru polietilena visoke i niske gustoće je u vrpci valnog broja 1377 cm⁻¹, koja je prisutna samo kod polietilena niske gustoće (Asensio et al., 2009).

Zanimljivo je to što niti jedan uspješno snimljeni spektar nije pokazao preklapanja sa spektrom polietilen-tereftalata, s obzirom na to da se radi o jednoj od najčešće korištenih vrsta plastike današnjice za izradu filmova i folija, ambalaža i slično (Bach et al, 2012). Treba uzeti u obzir to da niti jedno snimanje nije pokazalo savršeno poklapanje s navedenom plastikom koja je unesena u bazu podataka. Razlog tome može biti povezan s činjenicom da se radi o uzorcima iz okoliša, koji su neko vrijeme bili u fazi degradacije različitim agensima (Sun et al., 2020).

Izdvojene čestice mikroplastike, čiji se spektri nisu podudarali ni s jednim spektrom iz baze podataka, su sljedeći: 2 (stiropor), 3 (pelet), 5b (org), 6 (org), 6 (H₂O₂), 7 (org), 7 (H₂O₂). Kod izdvojenih čestica pod nazivom 2 (stiropor) i 3 (pelet), postoji mogućnost da su bile previše degradirane da bi dale valjane spektre koji bi se podudarali s plastikama dobivenima pri izradi baze podataka. S druge strane, izdvojene čestice mikroplastike pod nazivom 5b (org), 6 (org), 6 (H₂O₂), 7 (org), 7 (H₂O₂) pripadaju frakcijama presitnih, mikrometarskih veličina, te je bilo za očekivati da neće biti dobiveni spektri podudarni s onima u bazi podataka.

Što se tiče zastupljenosti vrsta polimera u frakcijama, najviše različitih vrsta polimera može se naći u frakciji >4 mm i 2-4 mm, dok je u frakcijama 1-2 mm, 0,250-1,0 mm i 125-250 μm

identificiran po jedan tip polimera. Najviše izdvojenih čestica mikroplastike i zatim snimanih na FTIR-u je u frakcijama sedimenta >4 mm, 2-4 mm i 1-2 mm, što ne znači nužno da te frakcije sadržavaju više čestica mikroplastike od manjih frakcija, nego je u tim uzorcima bilo lakše izdvojiti mikroplastiku i dobiti kvalitetan spektar pomoću FTIR-a. U frakcijama veličine 63-125 μm i <63 μm , ni nakon izdvajanja mikroplastike SPT-om nije bilo moguće identificirati ni jednu vrstu polimera, a razlog su mikrometarske veličine izdvojenih čestica za koje snimanje u ATR načinu snimanja ne predstavlja dobru analitičku metodu.

Od izdvojenih čestica mikroplastike iz okoliša koje su tretirane vodikovim peroksidom, samo je izdvojena čestica pod nazivom 4 (org) dala valjane spektre prije i nakon tretiranja vodikovim peroksidom i tu se radilo o spektrima polipropilena. Uz vrpce koje su bile na spektru vidljive prije tretiranja mikroplastike vodikovim peroksidom, nakon tretiranja mikroplastike vodikovim peroksidom pojavile su se još tri nove vrpce, a to su: 1166.11 cm^{-1} , 997.85 cm^{-1} , 808.64 cm^{-1} , što bi moglo značiti da je izdvojena čestica mikroplastike prije tretiranja vodikovim peroksidom imala na sebe navučen biofilm kojega je otopina vodikova peroksida razgradila i dala kvalitetniji spektar polipropilena. Uzorci 5 (org), 6 (org) i 7 (org) su sadržavali presitne čestice mikrometarskih veličina da bi se ATR metodom snimanja mogli dobiti kvalitetni i vjerodostojni spektri. Ono što je još problematično je to što je u radu korištena otopina vodikovog peroksida, koja nije uspjela u potpunosti ukloniti organsku tvar i nečistoće iz uzoraka, što se moglo vidjeti pomoću optičke lupe nakon što su uzorci tretirani vodikovim peroksidom, filtrirani pomoću filter papira i posušeni, stoga je to još jedan od mogućih razloga zašto nisu dobiveni valjani spektri. Al-Azzawi et al. (2020) su ispitali uspješnost uklanjanja organske tvari iz uzoraka pomoću Fentonovog reagensa, a riječ je o otopini vodikovog peroksida koja sadrži ione željeza, KOH (10%) i H_2O_2 (30%), te su došli do zaključka da primjena KOH (10%) nije najbolje rješenje, jer je došlo do razgradnje čestica mikroplastike, dok kod upotrebe H_2O_2 (30%), osim što oduzima puno vremena da se razgrade organske nečistoće u uzorku, minimalno 24 sata, u uzorcima su se i dalje mogle naći čestice zaostale, nerazgrađene, organske tvari. Stoga u citiranom radu kao najbolje rješenje za uklanjanje organske tvari autori navode Fentonov reagens.

Kod poznatih vrsta plastike nije uočena razlika između spektara prije i nakon tretiranja vodikovim peroksidom te nije uočeno pojavljivanje novih vrpca. Jedine male razlike vidljive su kod spektara polistirena, vidljive na valnim brojevima između 3375-3300 cm^{-1} .

Maseni udjeli metala koji se vežu na površinu mikroplastike pokazuju trend: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$. Rezultati istraživanja iz 2018. godine (Maršić-Lučić et al., 2018) rađenom na području dvije

pješčane plaže na otoku Visu u Hrvatskoj pokazali su niže koncentracije metala adsorbirane na mikroplastične pelete u odnosu na koncentracije, odnosno masene udjele metala dobivene u ovom diplomskom radu. Maseni udjeli Zn su oko 25 puta niži od masenih udjela dobivenih u okviru ovoga diplomskog rada, maseni udjeli Cd oko 55 puta niži, Pb oko 46 puta niži i maseni udjeli Cu čak do 63 puta niži. Pri objašnjenju ovakvih rezultata se mora uzeti u obzir činjenica da su kod istraživanja s Visa analizirani samo plastični peleti, dok su u ovom diplomskom radu osim peleta analizirani i nepravilni fragmenti i stiropor. Viši maseni udjeli metala dobiveni u ovom diplomskom radu mogu se objasniti time što se Mala Martinska nalazi na području Šibenskoga zaljeva, koji je zbog utjecaja turizma, kao i broskog prometa antropogeno opterećen u većoj mjeri nego što je to otvoreniji okoliš otoka Visa.

Rezultati potvrđuju da su na uzorcima frakcija manjih veličina mikroplastike veći maseni udjeli metala. Najveći maseni udio metala prisutan je u uzorku 4S. Slični rezultati uočljivi su i u drugim radovima vezanima za proučavanje mikroplastike. U radu iz 2020. proučavana je adsorpcija tetraciklina na površinu mikroplastike, točnije tri različita tipa mikroplastike, a to su PE, PVC i PS. Ustanovljeno je da se smanjenjem veličine mikroplastike povećava adsorpcija tetraciklina na njezinoj površini (Yu et al., 2020). Trend povećane adsorpcije sa smanjenjem veličine čestica primijećen je ne samo proučavanjem mikroplastike, nego i sedimenta, pa tako je u radu iz 1989. ustanovljeno povećanje masenih udjela metala u sedimentu sa smanjenjem frakcija sedimenta na području estuarija rijeke Krke i Kornata (Martinčić et al., 1989). Trend povećane adsorpcije metala sa smanjenjem veličine čestica objašnjava se velikom specifičnom površinom čestica manjih veličina. U rezultatima ovoga diplomskog rada također je zanimljivo to što uzorci koji su sadržavali samo stiropor pokazuju veće koncentracije, odnosno masene udjele metala u odnosu na uzorke koji su sadržavali miješanu mikroplastiku. U radu (Yu et al., 2020) pretpostavlja se da adsorpcija tetraciklina na površinu mikroplastike uvelike ovisi o karakteristikama površine i morfološkim značajkama mikroplastike, odnosno da mikroplastika koja je gledana pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa, a sadrži brojne pore i šupljine ima kapacitet za adsorpciju veće koncentracije metala, od mikroplastike koja se pojavljuje u obliku filmova. Naravno, s obzirom da u svrhe izrade ovoga diplomskoga rada nije korišten skenirajući elektronski mikroskop, ne može se sa sigurnošću tvrditi kakve su površinske karakteristike uzoraka koji su sadržavali stiropor.

Koncentracije metala u tragovima u morskoj vodi su mjerene na dvije lokacije, uvala Mala Martinska i Jadrija kraj Šibenika. Uzorkovanjem u veljači 2020. na ove dvije lokacije ustanovljeno je da su na lokaciji Mala Martinska koncentracije ispitivanih metala (otopljenih i

ukupnih) značajno više u odnosu na koncentracije u uzorcima morske vode na lokaciji Jadrija. S obzirom na to da se lokacija Mala Martinska nalazi u Šibenskom zaljevu, direktno preko puta grada Šibenika i šibenske luke, pretpostavlja se da su veće koncentracije metala na tome području antropogenoga izvora, točnije uzrokovane ispuštanjem neobrađenih otpadnih voda grada Šibenika u more, kao i rezultat broskog prometa u Šibenskoj luci. Dok su koncentracije metala u morskoj vodi još uvijek prihvatljive, situacija u sedimentu je znatno drugačija. Naime, izmjerene su vrlo visoke koncentracije ekotoksičnih metala u sedimentu ispred grada Šibenika. Smatra se da su razlog niskih koncentracija metala u morskoj vodi brze izmjene vode u površinskom sloju toka rijeke Krke, kao i brzo taloženje suspendirane tvari na dno koja sadrži veće koncentracije metala (Mikac et al., 2005).

Uzorkovanje morske vode na lokaciji Mala Martinska obavljeno je u veljači i lipnju 2020. godine. Iz rezultata je vidljivo da su koncentracije olova i bakra više u uzorcima iz lipnja, dok koncentracije cinka i kadmija variraju. Područje estuarija rijeke Krke je stratificirano, točnije sastoji se od donjeg, slanog sloja, koji teče od mora uzvodno i gornjeg, slatkog ili bočatog sloja, koji teče rijekom prema moru (Mikac et al., 2005). Na području estuarija miješa se slatka i morska voda, gdje dolazi do povećanja temperature za 1°C, smanjenja pH za 0,1, dok su koncentracije metala vrlo promjenjive. Općenito, u zoni miješanja slatke i morske vode Mn, Pb i Cd ioni pokazuju povećanu koncentraciju, dok je povećanje koncentracija Cu uzrokovano antropogenim utjecajem (Omanović et al., 2006), iz čega se može zaključiti da koncentracije metala u morskoj vodi mogu ovisiti o salinitetu morske vode u trenutku uzorkovanja. Kao razlog povišene koncentracije Cu se navodi utjecaj nautičkog turizma. Na području estuarija rijeke Krke uspostavljen je sustav praćenja stanja okoliša koji se sastojao od postavljanja video nadzornog sustava za praćenje broja plovila i praćenja udjela Cu u morskoj vodi na način da je površinski sloj estuarija redovito uzorkovan ispred istraživačke postaje Mala Martinska te je mjerenje koncentracije provedeno pomoću elektrokemijskih mjernih tehnika, a to su voltimetrija anodnog otapanja i adsorptivna voltimetrija katodnog otapanja. Zaključeno je da ljetni turizam znači i češći prolazak plovila koja sadrže protuobraštajne boje kroz Šibenski kanal, te da su upravo protuobraštajne boje plovila glavni izvor bakra (Cukrov et al., 2014).

7. Zaključak

Analizom uzoraka sedimenta i morske vode na lokalitetima Mala Martinska i Jadrija, dobiveni su sljedeći zaključci:

1) Od 30 izdvojenih čestica mikroplastike snimljenih metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom u ATR načinu snimanja, 23 čestice mikroplastike su dale spektar koji se podudara sa spektrima iz baze podataka. Od te 23 čestice 43,48% snimljenih čestica mikroplastike pripada polistirenu, 43,48% polipropilenu, 8,695% polietilenu visoke gustoće i 4,345% polietilenu niske gustoće.

2) S obzirom na to da niti jedna od četiri izdvojene čestice mikroplastike veličine manje od 125 μm nisu dale spektar podudaran sa spektrom iz baze podataka, zaključuje se da FTIR metoda snimanja u ATR modu nije pogodna za snimanje uzoraka manjih od 125 μm .

3) Poklapanja spektara plastike iz baze podataka prije i nakon tretiranja vodikovim peroksidom su gotovo savršena za spektre polietilen-tereftalata, polietilena visoke gustoće, polietilena niske gustoće i polipropilena, što znači da tretiranja plastike (polietilen-tereftalata, polietilena visoke gustoće, polietilena niske gustoće i polipropilena) vodikovim peroksidom ne dovodi do vidljive degradacije koja bi bila vidljiva u FTIR spektrima. Male razlike su jedino uočene kod polistirena na mjestu gdje dolazi do O-H istežanja, a razlog tome može biti različit stupanj posušenosti uzoraka.

4) Rasponi masenih udjela metala na površini mikroplastike su: Cd 0,02-0,35 $\mu\text{g/g}$, Pb 1,1-34,1 $\mu\text{g/g}$, Cu 1,7-32,9 μg i Zn 6-147 $\mu\text{g/g}$. Ovi rasponi udjela metala na mikroplastici odgovaraju rasponima metala u nezagađenim i umjereno zagađenim sedimentima hrvatskog Jadrana.

5) Maseni udjeli metala povećavaju se sa smanjenjem veličine frakcija uzoraka, što se može objasniti većom specifičnom površinom čestica manje veličine. Iznimku čine frakcije miješane mikroplastike i stiropora veće od 4 mm, gdje su maseni udjeli metala veći nego u frakcijama veličine 2-4 mm i 1-2 mm.

6) Svi analizirani metali su pokazali veći afinitet za stiropor u usporedbi s miješanim uzorcima plastike, što se može objasniti većom specifičnom površinom čestica stiropora, pa tako Zn pokazuje oko 4,5 puta veći afinitet za stiropor u odnosu na miješanu mikroplastiku, Cd oko 2 puta veći, Pb 3,8 puta veći i Cu 3,5 puta veći afinitet za uzorke sa stiroporom u odnosu na uzorke miješane mikroplastike.

7) Koncentracije metala u morskoj vodi mjerene su na dvije lokacije, a to su Mala Martinska i Jadrija. Dobiveni rezultati pokazuju da su koncentracije sva četiri ispitivana metala (otopljena frakcija i ukupni metal) značajno povišene na lokaciji Mala Martinska u odnosu na kontrolnu postaju Jadrija, radi većeg antropogenog opterećenja u Šibenskoj luci.

8) Koncentracije metala u morskoj vodi na lokaciji Mala Martinska mjerene su u dva navrata, u veljači i lipnju 2020. godine. Ustanovljeno je da su koncentracije Pb i Cu više u morskoj vodi koja je uzorkovana u lipnju, dok koncentracije Zn i Cd variraju ovisno o uzorku. Kao mogući razlog povišene koncentracije Pb u literaturi se navodi promjena saliniteta morske vode koja se javlja uslijed miješanja slatke i slane vode na području estuarija rijeke Krke. Razlog povišene koncentracije Cu u morskoj vodi uzorkovanoj u lipnju je povećan broj plovila koja dopijevaju u Šibensku luku. Velik broj plovila još je uvijek zaštićen protuobraštajnim bojama koje sadrže značajne količine bakra.

9) Koncentracije metala u morskoj vodi su prema Norveškom sustavu za klasifikaciju kvalitete okoliša u većini uzoraka prihvatljive, ali iznimku čini uzorak otopljene frakcije metala u tragovima, uzorkovanom u lipnju, u kojemu je izmjerena koncentracija Cu 839 ng/L. Koncentracija Cu od 839 ng/L spada u kategoriju IV Norveškoga sustava (Bakke et al., 2010) za klasifikaciju kvalitete okoliša. Kategorija IV Norveškoga sustava za klasifikaciju kvalitete okoliša navodi da kratkotrajno izlaganje organizama takvim koncentracijama izaziva toksičan učinak za organizme.

8. Literatura

Al-Azzawi, M. S. M., Kefer, S., Weißer, J., Reichel, J., Schwaller, C., Glas, K., ... Drewes, J. E. (2020). Validation of Sample Preparation Methods for Microplastic Analysis in Wastewater Matrices—Reproducibility and Standardization. *Water*, 12(9), 2445.

Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596–1605.

Au, S. Y., Lee, C. M., Weinstein, J. E., van den Hurk, P., Klaine, S. J. (2017). Trophic transfer of microplastics in aquatic ecosystems: Identifying critical research needs. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(3), 505–509.

Bach, C., Dauchy, X., Severin, I., Munoz, J.-F., Etienne, S., Chagnon, M.-C. (2013). Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. *Food Chemistry*, 139(1-4), 672–680.

Bakke, T., Källqvist, T., Ruus, A., Breedveld, G. D., Hylland, K. (2010). Development of sediment quality criteria in Norway. *Journal of Soils and Sediments*, 10(2), 172–178.

Borić, M. (2018). Karakterizacija pjenušastog polistirena nakon uporabe. Završni rad. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet.

Bott, A. W. (1995). Voltammetric Determination of Trace Concentrations of Metals in the Environment. *Currents separations*, 14:1.

Branica, M. (2001). Tragovi metala u prirodnim vodama. *Kem. Ind.* 50(9), 493-499.

Chen, Y., Zou, C., Mastalerz, M., Hu, S., Gasaway, C., Tao, X. (2015). Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences-A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(12), 30223-30250.

Chércoles Asensio, R., San Andrés Moya, M., de la Roja, J. M., Gómez, M. (2009). Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(7), 2081–2096.

Cox, K. D., Covernton, G. A., Davies, H. L., Dower, J. F., Juanes, F., Dudas, S. E. (2019). Human Consumption of Microplastics. *Environmental Science & Technology*, 53(12), 7068–7074.

Cuculić, V. (1994). Adsorpcija kadmija(II), olova(II) i bakra(II) iz morske vode na površine stakla, kvarca i nalgena. Diplomski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet.

Cuculić, V., & Branica, M. (1996). Adsorption of trace metals from sea-water onto solid surfaces: analysis by anodic stripping voltammetry. *The Analyst*, 121(8), 1127.

Cuculić, V., & Branica, M. (2002). Voltometrija s katodnim otapanjem-elektrokemijska metoda određivanja tragova metala u vodenim sustavima. *Kem. Ind.*, 51(5), 213-220.

Cukrov, N., Cmuk, P., Mlakar, M., Omanović, D. (2008). Spatial distribution of trace metals in the Krka River, Croatia: An example of the self-purification. *Chemosphere*, 72(10), 1559–1566.

Cukrov, N., Pađan, J., Cindrić, A-M., Marguš, M., Cukrov, N., Omanović, D., Garnier, C. (2017). An impact of nautical tourism on copper concentrations in the Krka river estuary, 3rd International Scientific and Professional Conference – The Challenges of today, SUSTAINABLE COASTAL AND MARITIME TOURISM, Šibenik, Croatia, 281-286.

Curren, E., & Leong, S. C. Y. (2019). Profiles of bacterial assemblages from microplastics of tropical coastal environments. *Science of The Total Environment*, 655, 313–320.

Dazzi, A., Prazeres, R., Glotin, F., Ortega, J. M. (2005). Local infrared microspectroscopy with subwavelength spatial resolution with an atomic force microscope tip used as a photothermal sensor. *Opt. Lett.* 30, 2388–2390.

De Haan, W. P., Sanchez-Vidal, A., Canals, M. (2019). Floating microplastics and aggregate formation in the Western Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 140, 523–535.

Doyle, M. J., Watson, W., Bowlin, N. M., Sheavly, S. B. (2011). Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean. *Marine Environmental Research*, 71(1), 41–52.

Dunn, C., Owens, J., Fears, L., Nunnerley, L., Kirby, J., Armstrong, O. L., Thomas, P. J., Aberg, D., Gilder, W., Green, D., Antwis, R., Freeman, C. (2019). An affordable methodology for quantifying waterborne microplastics - an emerging contaminant in inland-waters. *Journal of Limnology*.

Eerkes-Medrano, D., Leslie, H. A., Quinn, B. (2018). Microplastics in drinking water: A review and assessment of an emerging concern. *Current Opinion in Environmental Science & Health*.

- Frias, J. P. G. L., Sobral, P., Ferreira, A. M. (2010). Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. *Marine Pollution Bulletin*, 60(11), 1988–1992.
- Frydkjær, C. K., Iversen, N., Roslev, P. (2017). Ingestion and Egestion of Microplastics by the Cladoceran *Daphnia magna*: Effects of Regular and Irregular Shaped Plastic and Sorbed Phenanthrene. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 99(6), 655–661.
- Gazivoda Kraljević, T. (2016). *Određivanje struktura organskih spojeva*, Zavod za organsku kemiju, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 135 str.
- Gochfeld, M. (1973). Effect of artefact pollution on the viability of seabird colonies on Long Island, New York. *Environmental Pollution*, 4, 1–6.
- Grgić, A. (2019). *Procesne analitičke tehnike*. Završni rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet.
- Griffiths, P., & de Haseth, J.A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry* 2nd ed, Wiley-Blackwell, 560 str.
- Holmström, A. (1975). Plastic films on the bottom of the Skagerrak. *Nature*, 255, 622–623.
- Hrnjak-Murgić, Z. (2016). *Gospodarenje polimernim otpadom*. Sveučilišni priručnik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1-115.
- 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.
- Juračić, M., & Prohić, E. (1991). Mineralogy, sources of particles, and sedimentation in the Krka River estuary (Croatia). *Geol. Vjesnik*, 44, 195-200.
- Kenyon, K. W., & Kridler, E. (1969). Laysan Albatrosses swallow indigestible matter. *Auk*, 86, 339–343.

- Klarić, A. (2019). Karakterizacija mikroplastike iz sedimenata plaže. Diplomski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet.
- Kwokal, Ž., & Cuculić, V. (2016). PRE-PRODUCTION PLASTIC PELLETS AS A TRANSPORT MEDIUM OF MERCURY ALONG THE EASTERN ADRIATIC COAST (CROATIA). CIESM The Mediterranean Science Commission, Monaco, 221-221.
- Kwokal, Ž., & Štefanović, B. (2010). Floating Marine Litter Without Boundaries: a Threat to the Coves of Mljet Island (Croatia). Proceedings of the Symposium Branimir Gušić Days, Mljet, 349–362.
- Lebreton, L. C. M., van der Zwet, J., Damsteeg, J.-W., Slat, B., Andrady, A., Reisser, J. (2017). River plastic emissions to the world's oceans. *Nature Communications*, 8, 15611.
- Li, G., Jin, M., Duan, Y., Madsen, D. B., Li, F., Yang, L., ... Chen, F. (2015). Quartz and K-feldspar luminescence dating of a Marine Isotope Stage 5 megalake in the Juyanze Basin, central Gobi Desert, China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 440, 96–109.
- Liebezeit, G., & Dubaish, F. (2012). Microplastics in beaches of the East Frisian Islands Spiekeroog and Kachelotplate. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 89, 213-217.
- Lulić-Sekovanić, A., Orct, T., Jurasović, J. (2010). Usporedba metoda ET-AAS i ICP-MS za određivanje tragova metala u vodama. VIII. susret mladih kemijskih inženjera 2010, Zagreb, 162-162.
- Mađerić, S. (2016). FT-IR analiza polimernih materijala. Završni rad. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet.
- Malenica, D. (2016). Analiza realnih uzoraka vode ionskom kromatografijom. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- Mamužić, P. (1982): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, List Šibenik K33-8. Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1962-1965); Savezni geološki institut, Beograd (1971).
- Mamužić, P. (1975): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za list Šibenik K33-8, Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1966); Savezni geološki institut, Beograd, 37. str.
- Maršić-Lučić, J., Lušić, J., Tutman, P., Bojanić Varezić, D., Šiljić, J., Pribudić, J. (2018). Levels of trace metals on microplastic particles in beach sediments of the island of Vis, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin*, 137, 231–236.

Martinčić, D., Kwokal, Ž., Stoeppler, M., Branica, M. (1989). Trace metals in sediments from the adriatic sea. *Science of The Total Environment*, 84, 135–147.

Masura, J., Baker, J., Foster, G., Arthur, C. (2015). *Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for Quantifying Synthetic Particles in Waters and Sediments*, NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48.

Merrell, T. R., Jr. (1980). Accumulation of plastic litter on beaches of Amchitka Island, Alaska. *Marine Environmental Research*, 3, 171–184.

Mikac, N., Roje, V., Dautović, J., Kniewald, G., Cukrov, N. (2005). Raspodjela metala i metaloida u sedimentu i vodi ušća rijeke Krke. *Simpozij Rijeka Krka i Nacionalni park "Krka" : Prirodna i kulturna baština, zaštita i održivi razvitak*, Šibenik, Hrvatska, 823-838.

Munsterman, D., & Kerstholt, S., (1995). Sodium polytungstate, a new non-toxic alternative to bromoform in heavy liquid separation. *Review of Paleobotany and Palynology* 9 (1996) 417422.

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

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

Novotna, K., Cermakova, L., Pivokonska, L., Cajthaml, T., Pivokonsky, M. (2019). Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs. *Science of The Total Environment*, 667, 730-740.

Ogata Y., Takada H., Mizukawa K., Hiraia H., Iwasaa S., Endo S., Mato Y., Saha M., Okuda K., Nakashima A., Murakami M., Zurcher N., Booyatumanondo R., Zakaria M. P., Dung L. Q., Gordon M., Miguez C., Suzuki S., Moore C., Karapanagiotik H. K., Weerts S., McClurg T., Burren E., Smith W., Van Velkenburg M., Lang J. S., Lang R. C., Laursen D., Danner B., Stewardson N., Thompson R. C., (2009). *International Pellet Watch: global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs*. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 14371446.

Omanović, D., Peharec, Ž., Magjer, T., Lovrić, M., Branica, M. (1994). Wall-Jet electrode system for anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 6(11-12), 1029–1033.

Omanović, D., Kwokal, Ž., Goodwin, A., Lawrence, A., Banks, C. E., Compton, R. G., Komorsky-Lovrić, Š. (2006). Trace metal detection in Šibenik Bay, Croatia: Cadmium, lead

and copper with anodic stripping voltammetry and manganese via sonoelectrochemistry. A case study. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 3(2), 128–139.

Panno, S. V., Kelly, W. R., Scott, J., Zheng, W., McNeish, R. E., Holm, N., ... Baranski, E. L. (2019). Microplastic Contamination in Karst Groundwater Systems. *Groundwater*, 57, 189-196.

Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz., G.S. (2001). *Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry*, 3th Edition, London: Thomson Learning Inc.

Peltier, W. R., & Fairbanks, R. G. (2006). Global glacial ice volume and Last Glacial Maximum duration from an extended Barbados sea level record. *Quaternary Science Reviews*, 25(23-24), 3322–3337.

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

Prata, J. C., da Costa, J. P., Duarte, A. C., Rocha-Santos, T. (2019). Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, vol. 110, 150-159.

Scott, G. (1972). Plastics packaging and coastal pollution. *International Journal of Environmental Studies*, 3, 35–36.

Shaw, D. G., & Day, R. H. (1994). Colour- and form-dependent loss of plastic micro-debris from the North Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 28(1), 39–43.

Shim, W. J., Hong, S. H., Eo, S. (2013). Identification methods in microplastic analysis: a review. *Analytical Methods*, 9(9), 1384–1391.

Silva, A. B., Bastos, A. S., Justino, C. I. L., da Costa, J. P., Duarte, A. C., Rocha-Santos, T. A. P. (2018). Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. *Analytica Chimica Acta*, 1017, 1–19.

Stuart, B. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications.* John Wiley & Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 242 str.

Sun, Y., Yuan, J., Zhou, T., Zhao, Y., Yu, F., Ma, J. (2020). Laboratory simulation of microplastics weathering and its adsorption behaviors in an aqueous environment: A systematic review. *Environmental Pollution*, 114864.

- Tagg, A. S., Harrison, J. P., Ju-Nam, Y., Sapp, M., Bradley, E. L., Sinclair, C. J., Ojeda, J. J. (2017). Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. *Chemical Communications*, 53(2), 372-375.
- 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(5672), 838.
- Thompson, R. C. (2015). Microplastics in the Marine Environment: Sources, Consequences and Solutions. *Marine Anthropogenic Litter*, 185–200.
- Turner, A., & Holmes, L. A. (2015). Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water. *Environmental Chemistry*, 12(5), 600.
- Tutman, P., Varezić, D., B., Prvan, M., Božanić, J., Nazlić, M., Šiljić, J., Pavičić, M., (2017). Integrirano planiranje u cilju smanjivanja utjecaja morskog otpada projekt DeFisGear, 2-11.
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., Janssen, C. R. (2013). Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*, 182, 495-499.
- Van Cauwenberghe, L., & Janssen, C. R. (2014). Microplastics in bivalves cultured for human consumption. *Environmental Pollution*, 193, 65–70.
- Welden, N. A., & Lusher, A. L. (2017). Impacts of changing ocean circulation on the distribution of marine microplastic litter. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(3), 483–487.
- Yu, F., Yang, C., Huang, G., Zhou, T., Zhao, Y., Ma, J. (2020). Interfacial interaction between diverse microplastics and tetracycline by adsorption in an aqueous solution. *Science of The Total Environment*, 137729.
- Zhang, M., Zhao, Y., Qin, X., Jia, W., Chai, L., Huang, M., & Huang, Y. (2019). Microplastics from mulching film is a distinct habitat for bacteria in farmland soil. *Science of The Total Environment*, 688, 470-478.

9. Internetski izvori

Internetski izvor 1: <https://polychem-usa.com/plastic-coding-system/> (pristupljeno: 05.04.2020.)

Internetski izvor 2: <https://www.plasticseurope.org/en> (pristupljeno: 16.11.2020.)

Internetski izvor 3: <https://www.gradri.uniri.hr/hr/znanstveno-istrzivacki-rad/projekti.html> (pristupljeno: 02.02.2021.)

10. Popis slika

Slika 1. Prikaz najčešće korištenih vrsta polimernih materijala (prilagođeno prema: Internetski izvor 1)	2
Slika 2. Različiti oblici mikroplastike: a) nepravilni fragmenti, b) peleti, c) vlakna, d) komadi stiropora u obliku sfera.....	3
Slika 3. Porast u proizvodnji plastike na globalnoj razini od 1950. do 2012. u milijunima tona (prilagođeno prema: Internetski izvor 2).....	11
Slika 4. Karta svijeta koja prikazuje masu nezbrinutog plastičnog otpada za 192 države u milijunima metričnih tona (MMT). Dijelovi svijeta u kojima istraživanje nije provedeno su obojani bijelom bojom. (prilagođeno prema: Jambeck et al., 2015).....	13
Slika 5. Koncentracija mikroplastike na plažama Bačvice i Zaglav (preuzeto iz: Tutman et al., 2017).....	15
Slika 6. Sastav mikroplastike na plažama Bačvice i Zaglav (preuzeto iz Tutman et al., 2017)	15
Slika 7. a) Geološka karta istraživanog područja (Mamužić, 1982), b) geografski položaj istraživanog područja	19
Slika 8. Plaža Mala Martinska s južne strane	20
Slika 9. Pogled prema sjeveru na IRB istraživačku postaju (zaokružena crvenom bojom) i plaže kraj Martinske. S desne strane je grad Šibenik.	20
Slika 10. Shematski prikaz koraka provedenih na uzorcima sedimenta i morske vode s lokacija Mala Martinska i Jadrija. MP je oznaka za mikroplastiku, a OT za organsku tvar.	22
Slika 11. Frakcije dobivene prosijavanjem	23
Slika 12. Kivete s uzorcima i masama navedenim u Tablici 2.	24
Slika 13. Laboratorijska centrifuga modela Tehtnica Centric 322A, proizvođač Domel	26
Slika 14. Zaleđeni sadržaj jedne od kiveta. Na vrhu kivete se nalazi laka frakcija, a na dnu teška frakcija.....	27
Slika 15. Filtriranje dijela lakih frakcija pomoću bijele vrpce s veličinama pora 8-12 μm	27
Slika 16. Glavni dijelovi potrebni za FTIR spektroskopiju (prilagođeno prema: Stuart, 2004)	31
Slika 17. Shema prigušene totalne refleksije, gdje su n_1 i n_2 indeksi loma kristala i uzorka, a θ kut upadnog zračenja (preuzeto iz: Grgić, 2019)	31
Slika 18. Tensor 27 spektrometar za snimanje FTIR spektara. Slikano na mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka PMF-a.	32

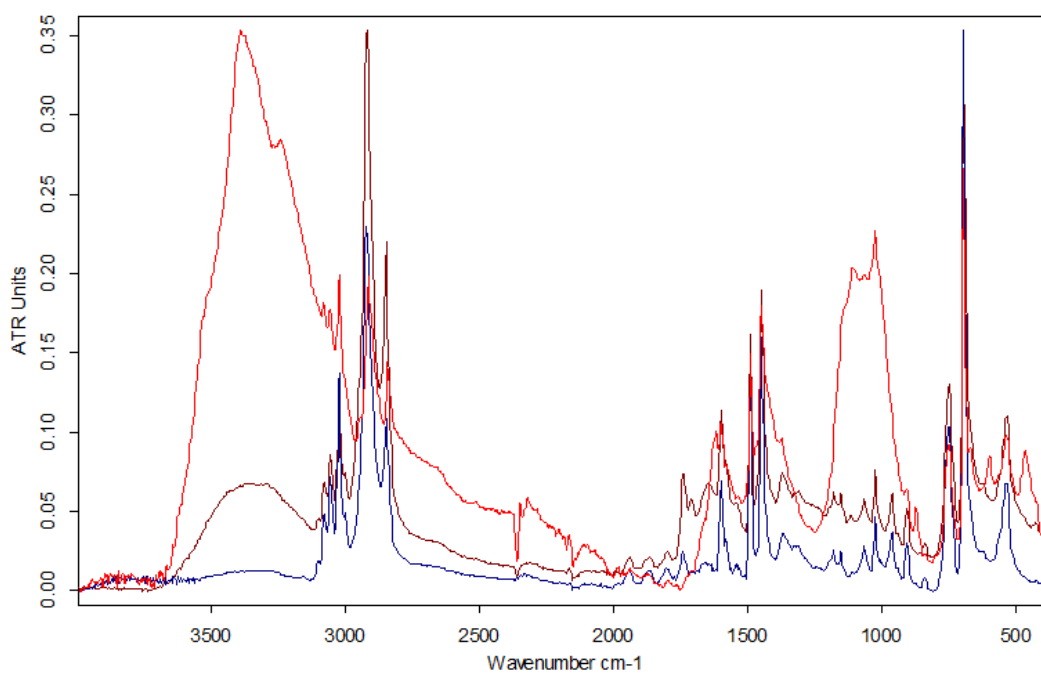
Slika 19. Mikroplastika i organska tvar pomiješana s otopinom H ₂ O ₂ (1:1)	34
Slika 20. Laboratorijska vaga s 3 decimale. Proizvođač KERN & Sohn GmbH, model EMB 200-3.....	35
Slika 21. Kvarcna kiveta s uzorkom mikroplastike te 6 ml s.p. HNO ₃ i 4 ml s.p. HClO ₄	37
Slika 22. UV lampa sa specijalnim bočicama za pripremu i razaranje uzoraka otopina	38
Slika 23. Kontrolni uzorak koji sadrži 6 ml HNO ₃ i 4 ml HClO ₄ koncentriranih s.p. kiselina	38
Slika 24. Primjer voltamograma mjerenja metala u jednom od uzoraka mikroplastike; obrada u programu ECDSOFT-ElectroChemistry Data SOFTWARE. Razvijeno unutar LFKT-a, dr. sc. Dario Omanović.	40
Slika 25. Oprema potrebna za provođenje metode diferencijalne pulsne voltometrije anodnog otapanja. Crveno - elektrolitski članak koji sadrži staklenu ćeliju, miješalicu, protulektrodu, radnu elektrodu, referentnu elektrodu i puhalicu za dušik (proizvođač Metrohm, model 663 VA Stand). Žuto - cijev i ventil za dovod dušika. Zeleno - potenciostat/galvanostat (proizvođač Metrohm, model Autolab/PGSTAT204). Slikano na Institutu Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Laboratorij za fizičku kemiju tragova.....	41
Slika 26. Odsječak pravaca na x-osi pokazuje koncentracije metala dobivene metodom standardnih dodataka; obrada u programu Standard Addition Plot. Razvijeno unutar LFKT-a, dr. sc. Dario Omanović.	43
Slika 27. Primjer stiropora	49
Slika 28. Primjer nepravilnog fragmenta	50
Slika 29. Primjer peleta	50
Slika 30. Primjer filmova	51
Slika 31. Zastupljenost morfoloških oblika mikroplastike kod pojedinih tipova plastike. U ostalo spadaju čestice izdvojene mikroplastike pod nazivom 4 (org), 4 (H ₂ O ₂) i 5(H ₂ O ₂). Oznaka (org) označava da mikroplastika nije tretirana vodikovim peroksidom i sadrži organske nečistoće, dok oznaka (H ₂ O ₂) označava mikroplastiku koja je tretirana vodikovim peroksidom.	51
Slika 32. Mikroplastika izdvojena iz frakcije 0,250-1,0 mm prije tretiranja vodikovim peroksidom (plava) i nakon tretiranja vodikovim peroksidom (narančasta).....	53
Slika 33. Usporedba spektara Interne baze 1 (crvena) i Interne baze 1 H ₂ O ₂ (crna)	54
Slika 34. Usporedba spektara Interne baze 2b (žuta) i Interne baze 2b H ₂ O ₂ (zeleno).....	54
Slika 35. Usporedba spektara Interne baze 4 (crvena) i Interne baze 4 H ₂ O ₂ (plava).....	55
Slika 36. Usporedba spektara Interne baze 5 (zeleno) i Interne baze 5 H ₂ O ₂ (roza)	55
Slika 37. Usporedba spektara Interne baze 6 (roza) i Interne baze 6 H ₂ O ₂ (plava)	56

Slika 38. Usporedba spektara Interne baze 6b (narančasta) i Interna baza 6b H ₂ O ₂ (svijetlo plava).....	56
Slika 39. Maseni udjeli (µg/g) prikazani za svaki metal i uzorak posebno.....	58
Slika 40. Koncentracije Zn, Cd, Pb i Cu u morskoj vodi (ng/L) na lokacijama Mala Martinska i Jadrija	59
Slika 41. Zastupljenost pojedinih vrsta polimera dobivenih na temelju 23 uspješno snimljene čestice mikroplastike	60

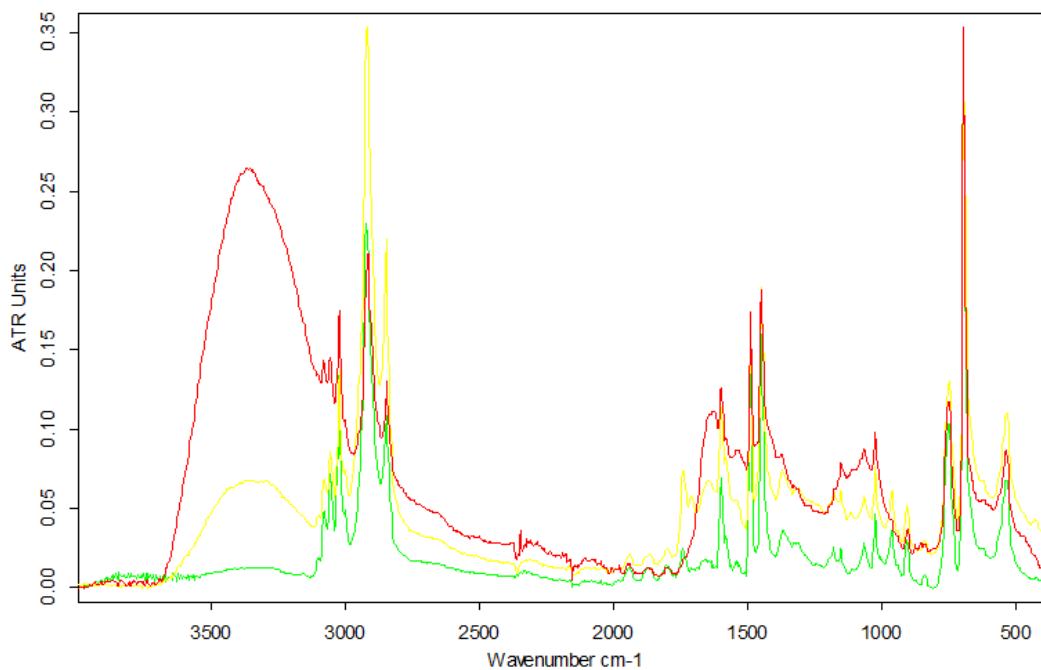
11. Popis tablica

Tablica 1. Podrijetlo i vrste otpada mljetskih uvala (prilagođeno prema: Kwokal i Štefanović, 2010).....	16
Tablica 2. Nazivi i mase uzoraka u kivetama.....	24
Tablica 3. Prikaz karakterističnih vrpca za vrste plastika prikupljene pri izradi baze podataka (prilagođeno prema: Jung et al., 2017 i Mađerić, 2016)	28
Tablica 4. Vrste plastike i nazivi u bazi podataka prije i nakon tretiranja s H ₂ O ₂ (1:1)	33
Tablica 5. Oznake kiveta i mase izdvojene mikroplastike	36
Tablica 6. Koncentracije metala u µg/L i ukupne mase metala u 100 ml otopine dobivene elektrokemijskom tehnikom diferencijalne pulsne voltametrije anodnog otapanja.....	44
Tablica 7. Broj i postotak čestica mikroplastike koje pripadaju određenoj vrsti polimera. Brojevi 1, 2, 3, 4 i 5 u nazivu izdvojenih čestica mikroplastike označavaju veličinu frakcije, pa je tako 1 oznaka za frakciju > 4 mm, 2 oznaka za frakciju 2-4 mm, 3 oznaka za frakciju 1-2 mm, 4 oznaka za frakciju 0,250-1,0 mm i 5 oznaka za frakciju 125-250 µm.....	47
Tablica 8. Zastupljenost vrsta polimera po frakcijama	48
Tablica 9. Maseni udjeli metala koji se adsorbiraju na površinu mikroplastike u µg/g.....	57
Tablica 10. Koncentracije Zn, Cd, Pb i Cu u morskoj vodi na lokacijama Mala Martinska i Jadrija. U stupcu Uzorak, J je oznaka za lokalitet Jadrija, a MM Mala Martinska. Broj 2 je oznaka za veljaču, a 6 za lipanj. F je oznaka za filtrirani uzorak, a NF za nefiltrirani uzorak.	59

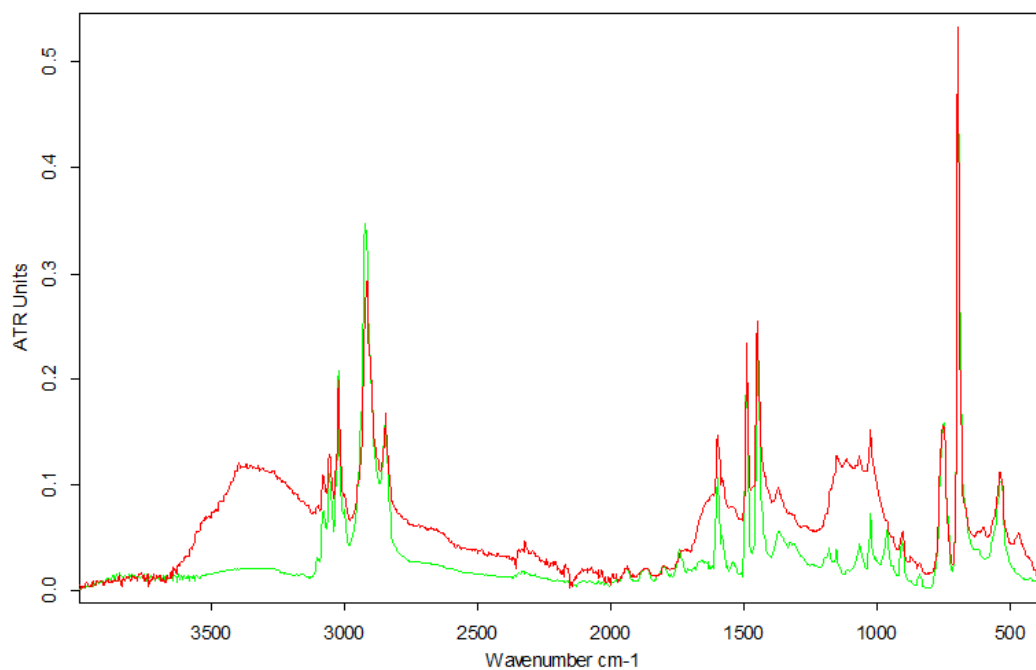
12. PRILOG



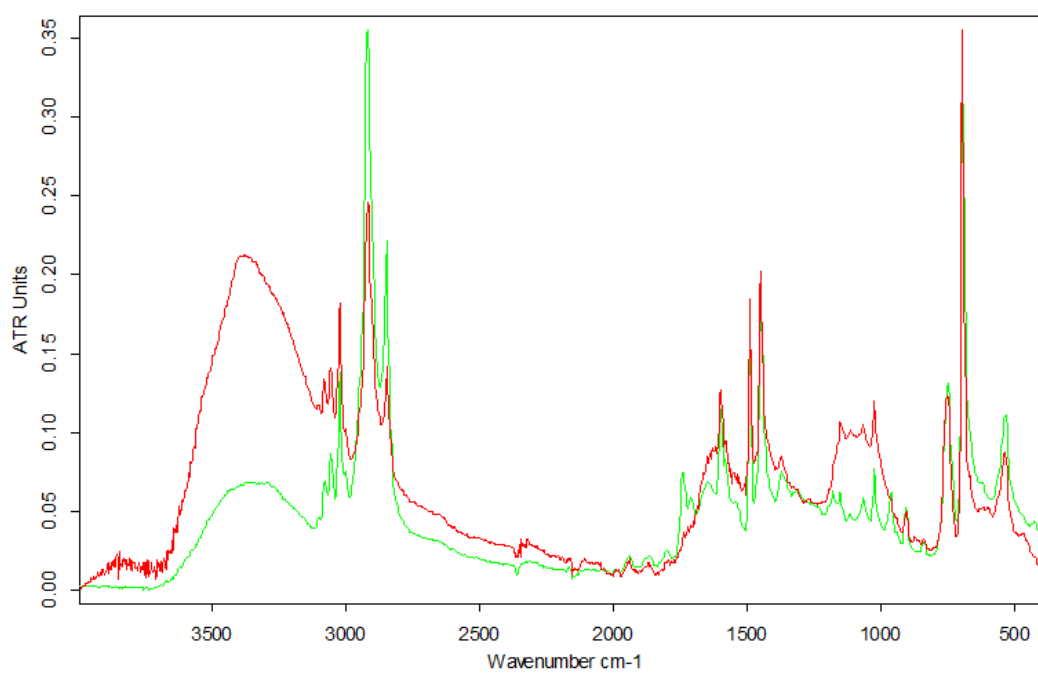
Prilog 1. Crvena - spektar naziva 1 (stiropor), plava i ljubičasta - spektar polistirena iz baze podataka



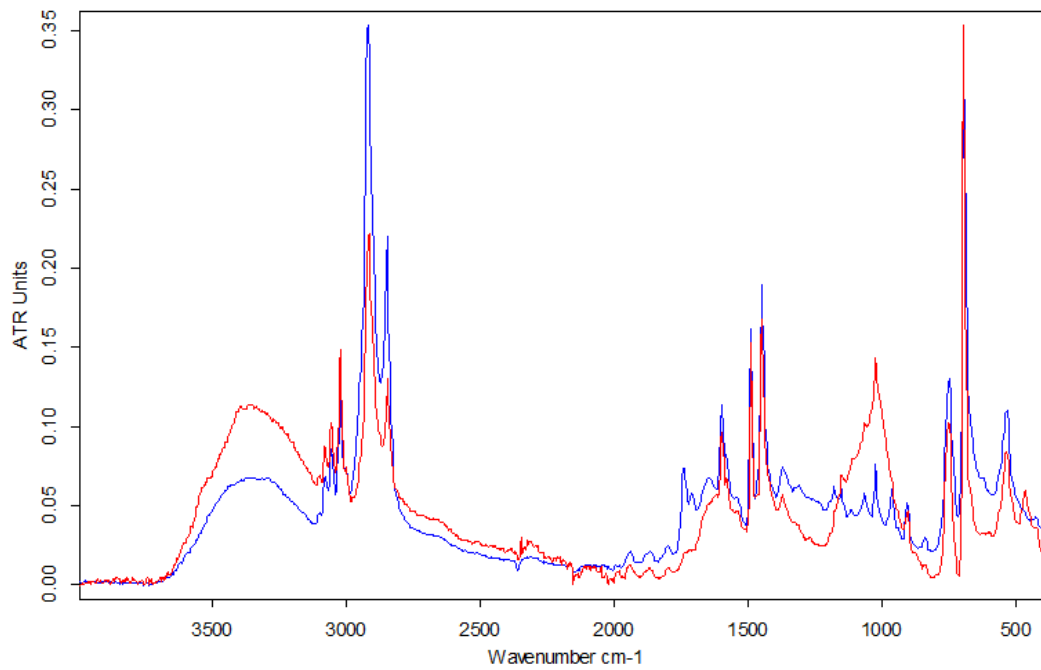
Prilog 2. Crvena - spektar naziva 1b (stiropor), žuta i zelena - spektar polistirena iz baze podataka



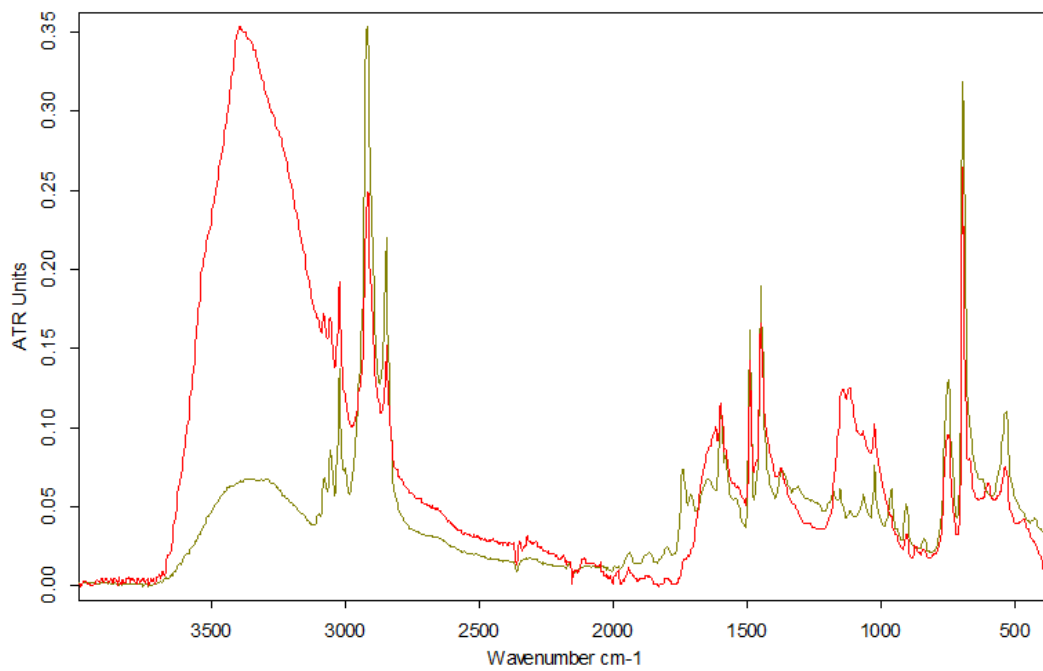
Prilog 3. Crvena - spektar naziva 2b (stiropor), zelena - spektar polistirena iz baze podataka



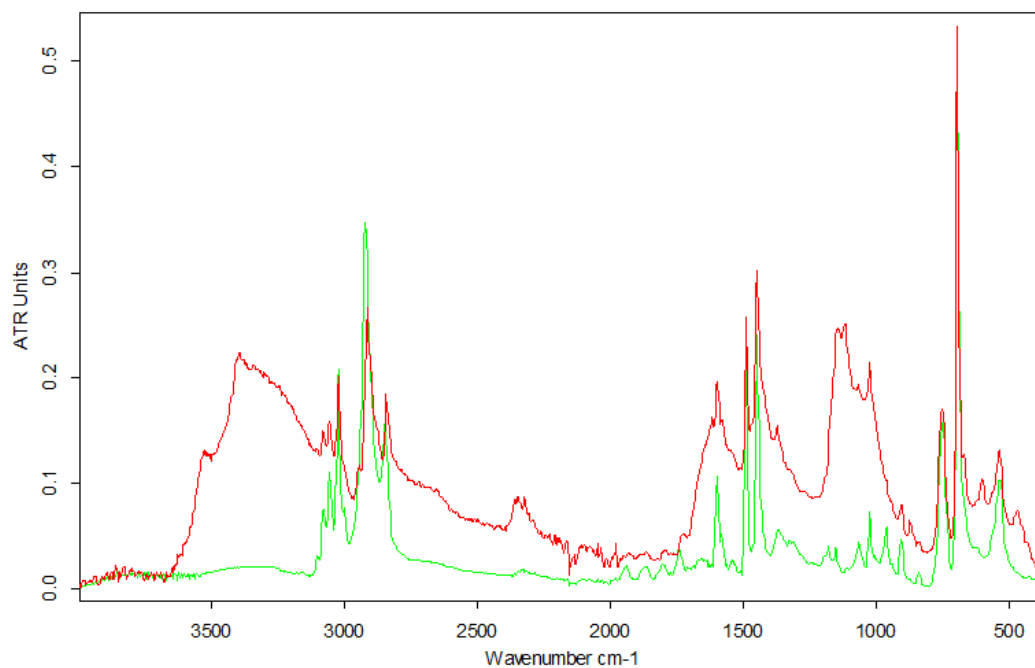
Prilog 4. Crvena - spektar naziva 2c (stiropor), zelena - spektar polistirena iz baze podataka



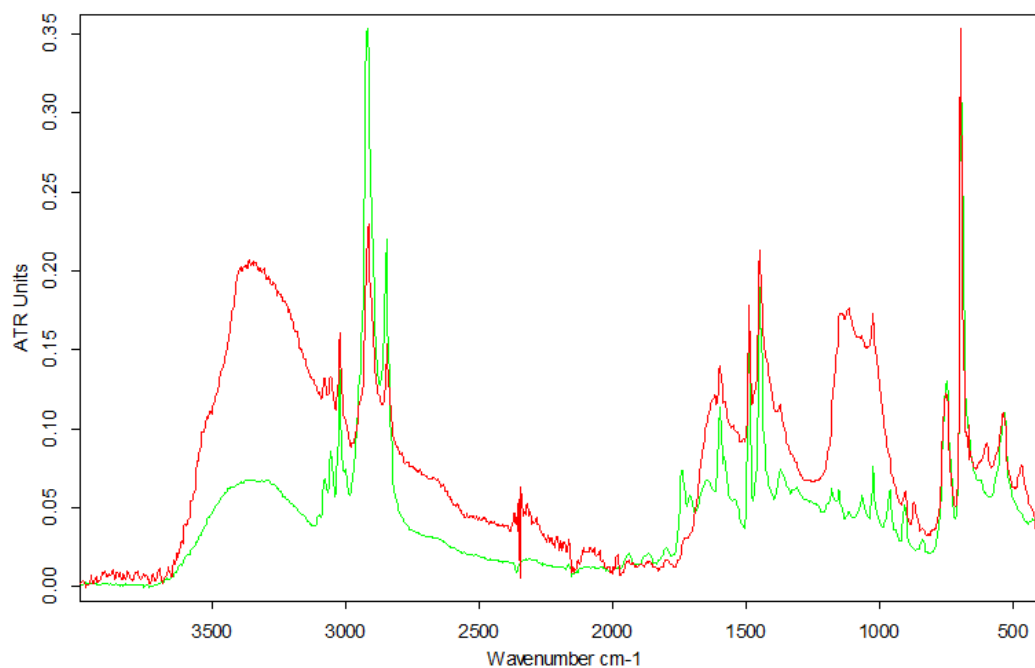
Prilog 5. Crvena - spektar naziva 2d (stiropor), plava - spektar polistirena iz baze podataka



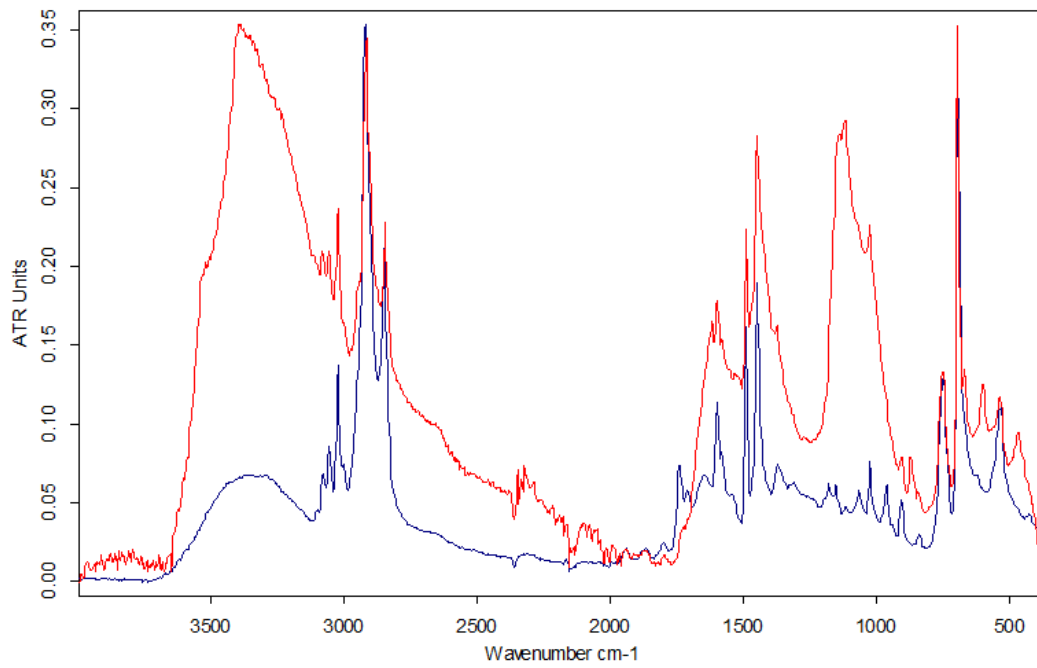
Prilog 6. Crvena - spektar naziva 2e (stiropor), svijetlo zelena - spektar polistirena iz baze podataka



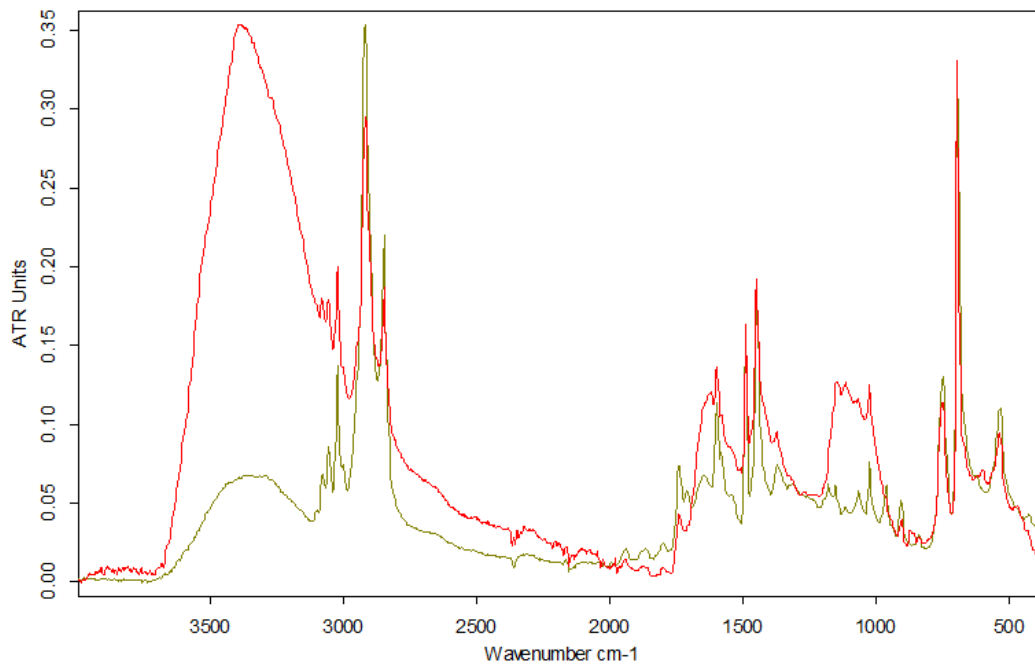
Prilog 7. Crvena - spektar naziva 3 (stiropor), zelena - spektar polistirena iz baze podataka



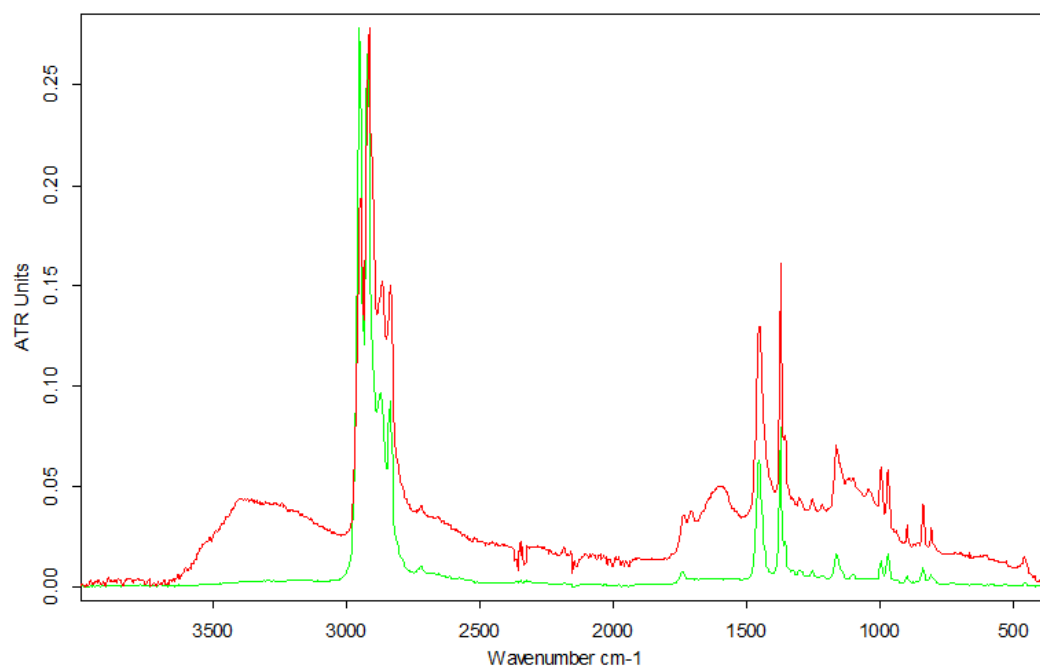
Prilog 8. Crvena - spektar naziva 3b (stiropor), zelena - spektar polistirena iz baze podataka



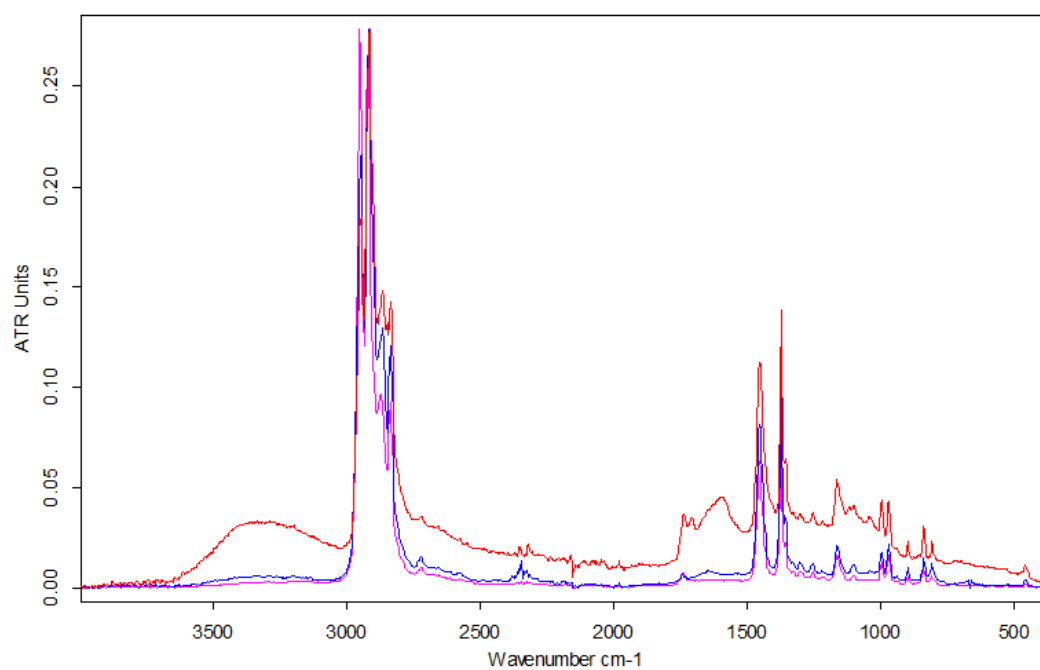
Prilog 9. Crvena - spektar naziva 3c (stiropor), plava - spektar polistirena iz baze podataka



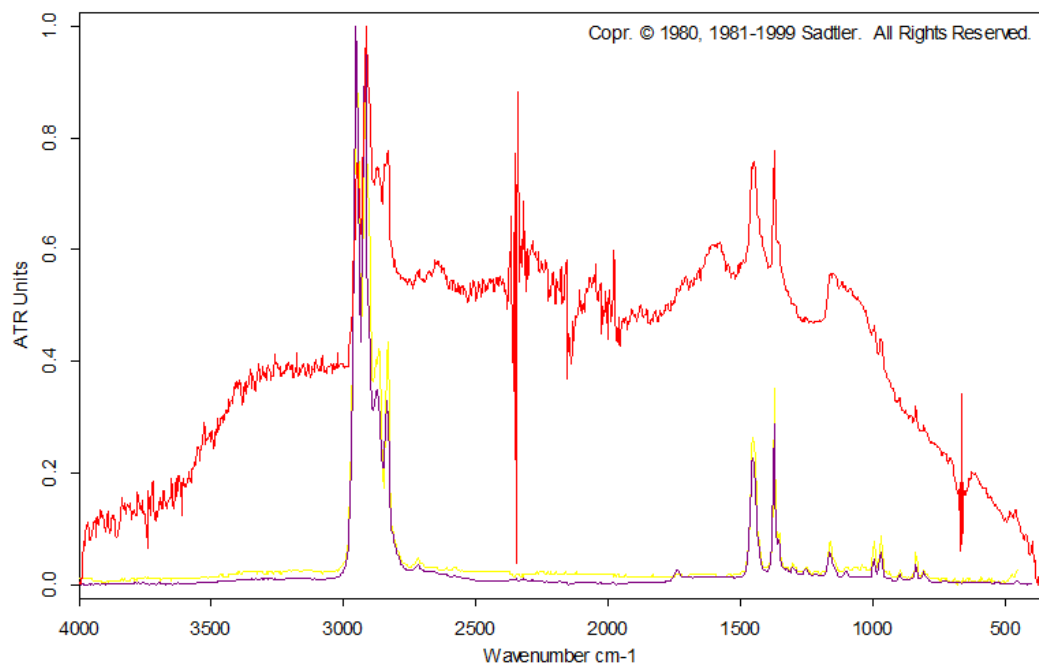
Prilog 10. Crvena - spektar naziva 3d (stiropor), svijetlo zelena - spektar polistirena iz baze podataka



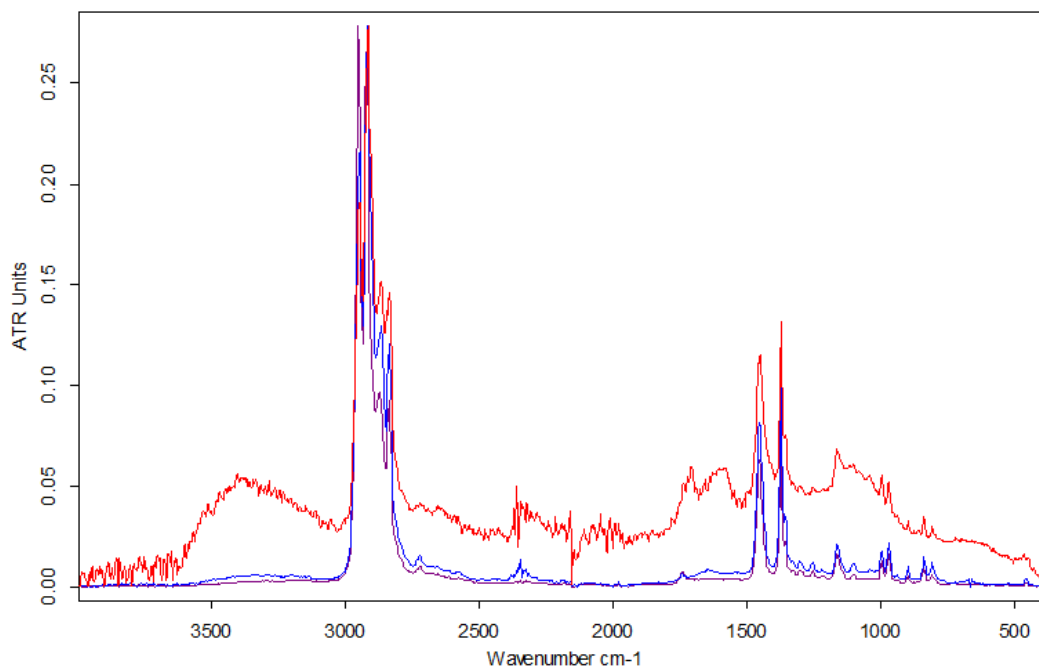
Prilog 11. Crvena - spektar naziva 1 (film), zelena - spektar polipropilena iz baze podataka



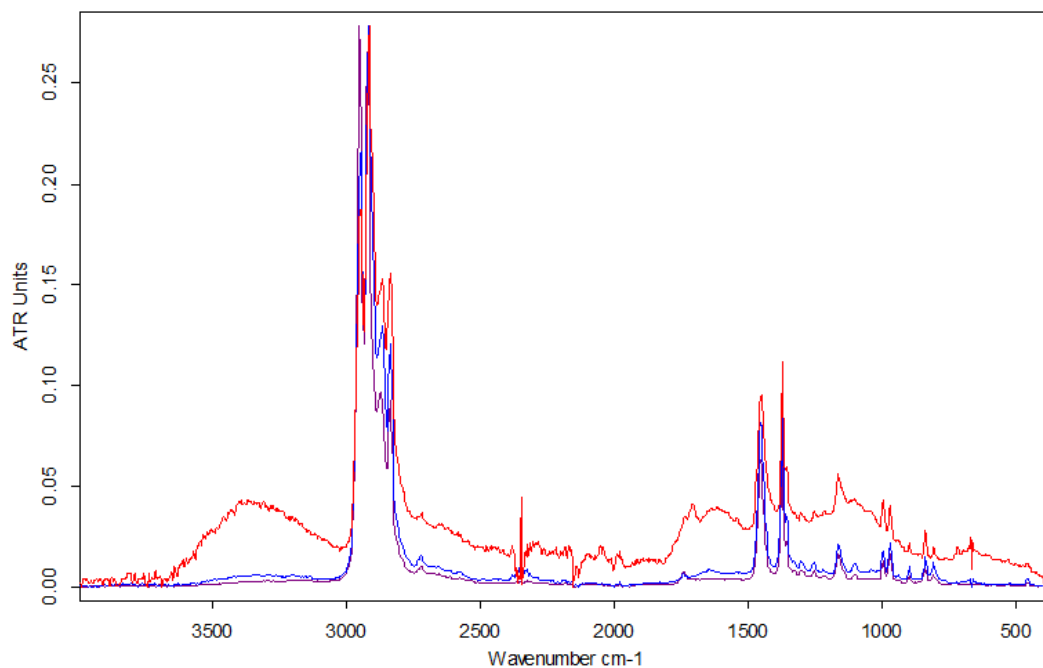
Prilog 12. Crvena - spektar naziva 1b (film), ružičasta i plava - spektar polipropilena iz baze podataka



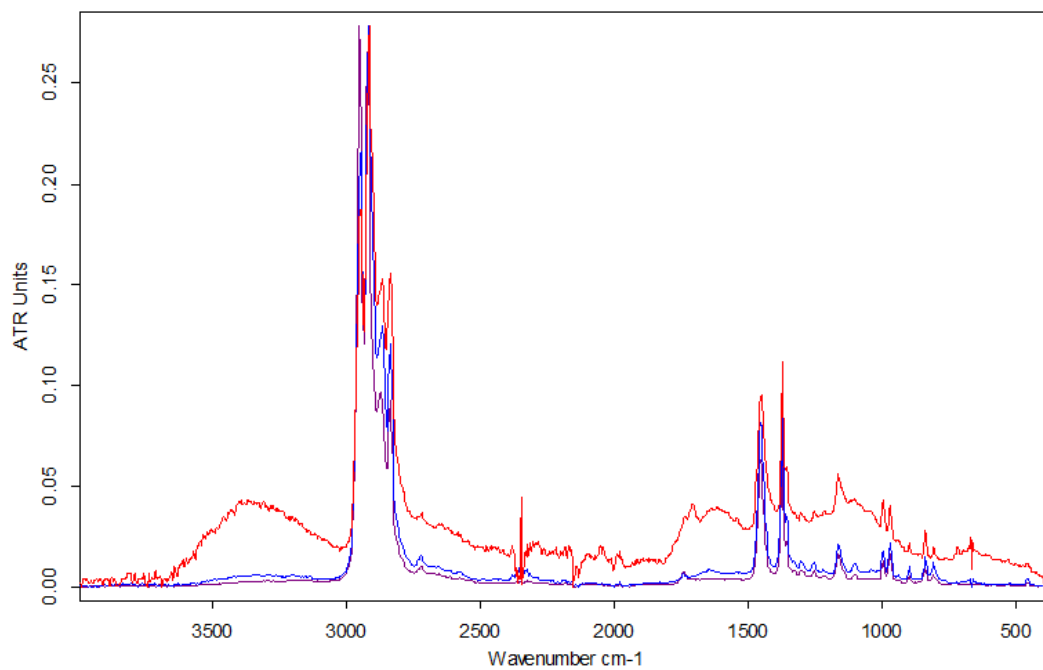
Prilog 13. Crvena - spekar naziva 2 (pelet), žuta i ljubičasta - spektar polipropilena iz baze podataka



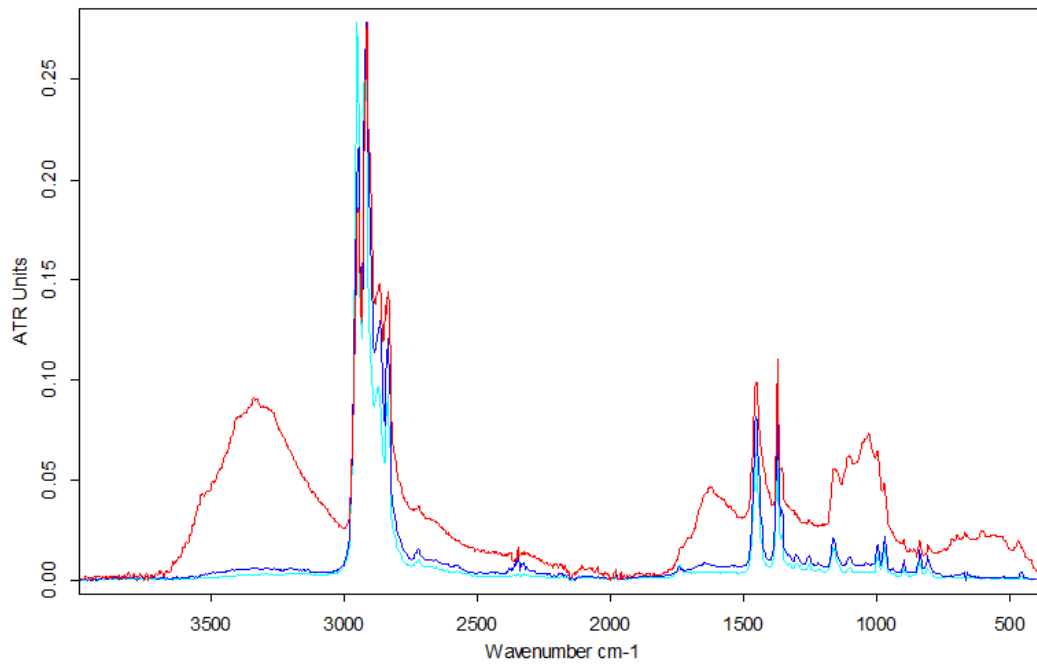
Prilog 14. Crvena - spektar naziva 2c (pelet), plava i ljubičasta - spektri polipropilena iz baze podataka



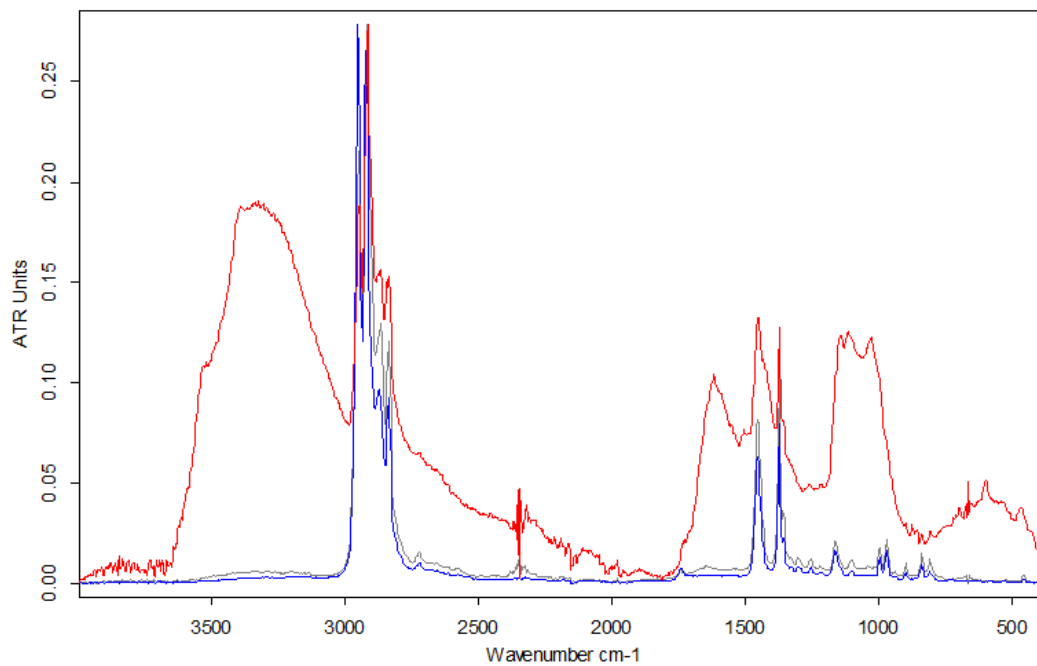
Prilog 15. Crvena - spektar naziva 2 (nepravilni fragment), plava i ljubičasta - spektri polipropilena iz baze podataka



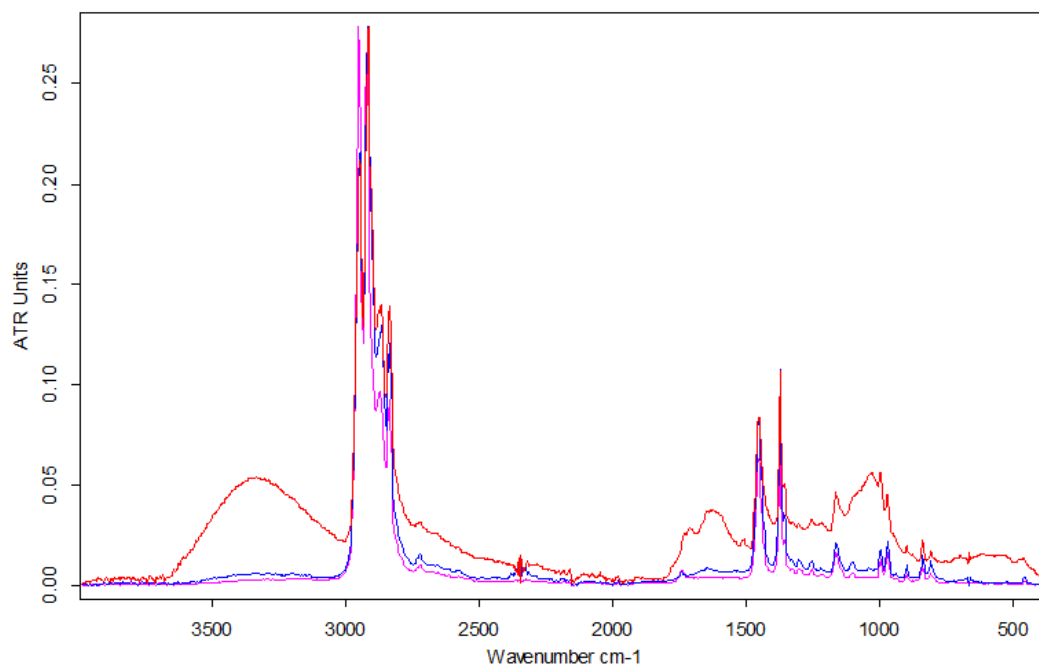
Prilog 16. Crvena - spektar naziva 2b (nepravilni fragment), plava i ljubičasta - spektar polipropilena iz baze podataka



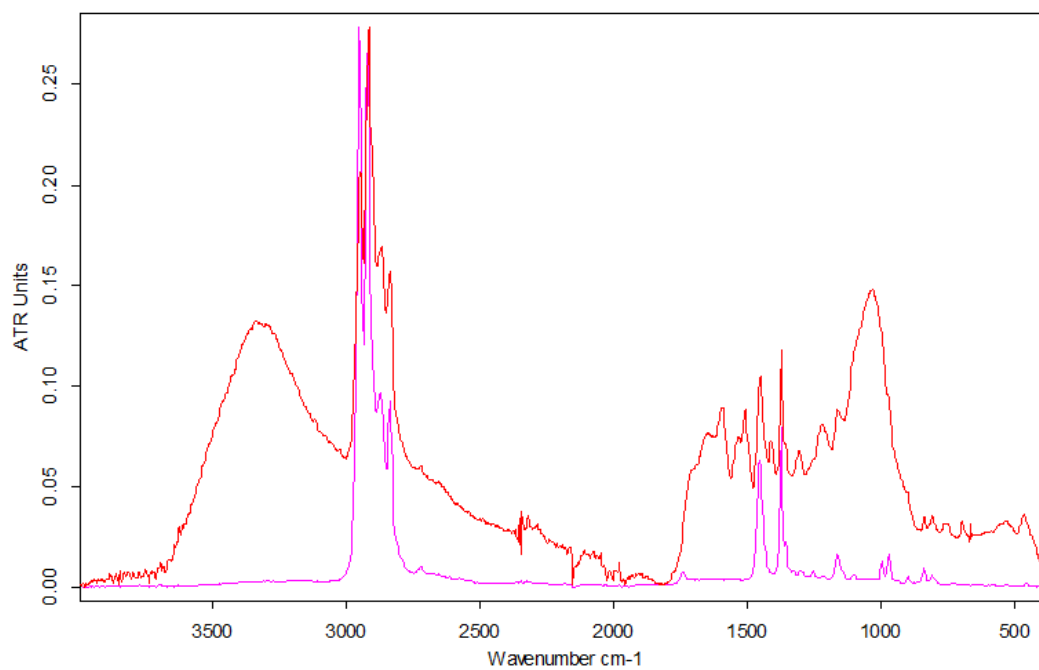
Prilog 17. Crvena - spektar naziva 2c (nepravilni fragment), svijetlo i tamno plava - spektri polipropilena iz baze podataka



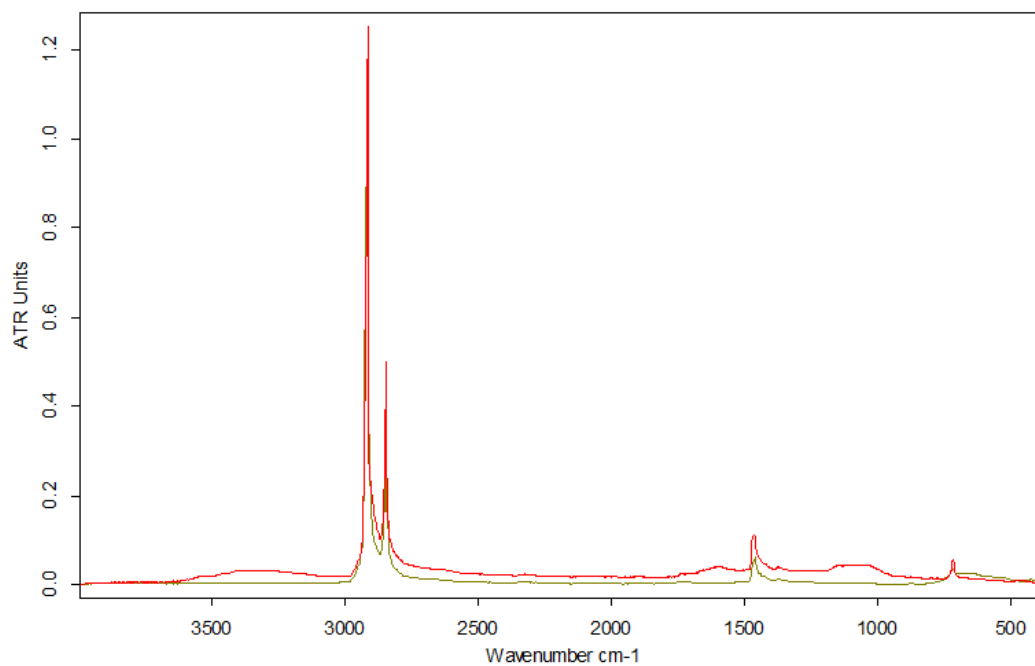
Prilog 18. Crvena - spektar naziva 4 (org), plava i siva - spektri polipropilena iz baze podataka



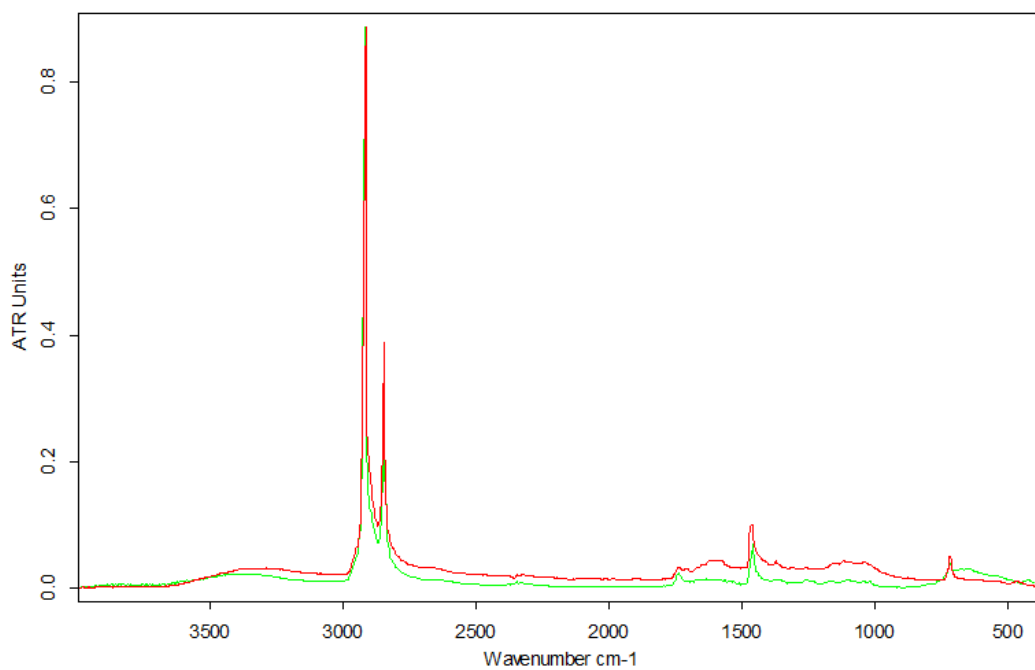
Prilog 19. Crvena - spektar naziva 4 (H₂O₂) ružičasta - spektri polipropilena iz baze podataka



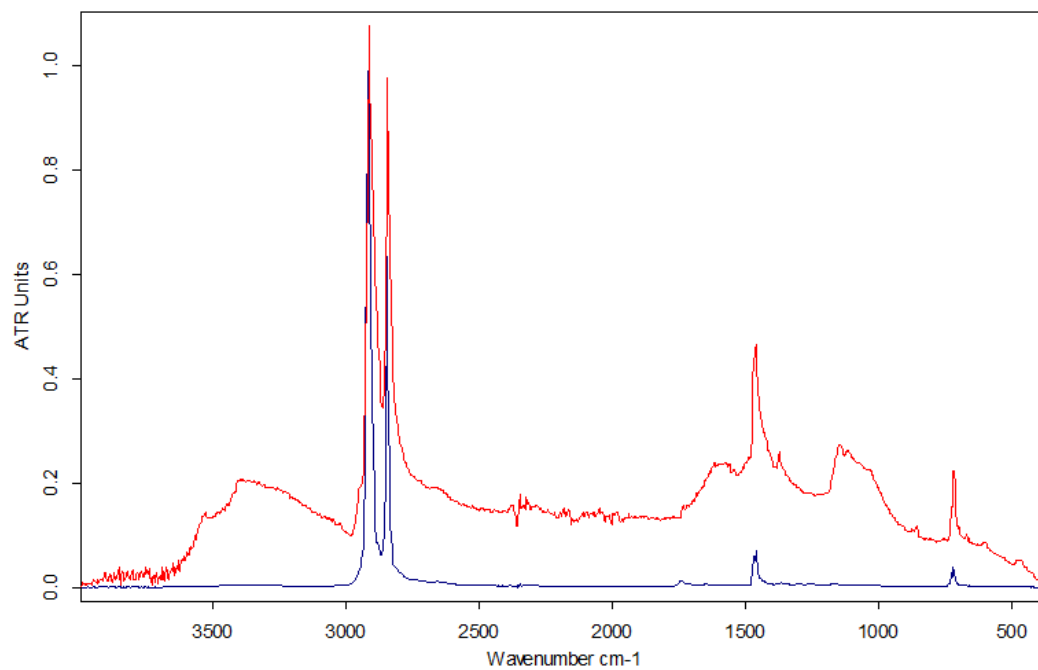
Prilog 20. Crvena - spektar naziva 5 (H₂O₂), ružičasta - spektar polipropilena iz baze podataka



Prilog 21. Crvena - spektar naziva 1 (nepravilni fragment), svijetlo zelena - spektar polietilena visoke gustoće iz baze podataka



Prilog 22. Crvena - spektar naziva 1b (nepravilni fragment), zelena - spektar polietilena visoke gustoće iz baze podataka



Prilog 23. Crvena - spektar naziva 2b (pelet), plava - spektar polietilena niske gustoće iz baze podataka