

# Karakterizacija sedimentnog okoliša i plastičnog otpada morskog sedimenta i plaže u uvali Stupica Mala (otok Žirje)

---

Kostanjšek, Iva

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:217:828697>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Iva Kostanjšek

**KARAKTERIZACIJA SEDIMENTNOG OKOLIŠA  
I PLASTIČNOG OTPADA MORSKOG  
SEDIMENTA I PLAŽE U UVALI STUPICA MALA  
(OTOK ŽIRJE)**

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

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

Zagreb, 2021. godina.

## *Zahvale*

*doc. dr. sc. Kristini Pikelj na mentorstvu i predloženoj temi diplomskog rada. Također se zahvaljujem na uloženom vremenu i trudu, korisnim prijedlozima, brojnim savjetima i velikoj pomoći pri izradi diplomskog rada.*

*doc. dr. sc. Hani Fajković na mentorstvu, uloženom vremenu i trudu, sugestijama i savjetima koji su mi bili od velike pomoći.*

*dr. sc. Vladi Cuculiću s Instituta Ruđer Bošković, gdje sam voltometrijskom metodom izmjerila udjele metala na plastici, na uloženom vremenu, sugestijama i komentarima koji su mi bili od velike pomoći te na sufinanciranju ovog rada od strane Hrvatske zaklade za znanost u okviru projekta IP-2019-04-5832.*

*svim djelatnicima Geološkog odsjeka na prenesenom znanju i susretljivosti tijekom studija.*

*svim kolegama i prijateljima koji su mi uljepšali period studiranja.*

*mojoj obitelji, sestri i dečku na potpori i razumijevanju, a posebno hvala roditeljima koji su mi omogućili studiranje i bili podrška u svakom trenutku života.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Diplomski rad

### KARAKTERIZACIJA SEDIMENTNOG OKOLIŠA I PLASTIČNOG OTPADA MORSKOG SEDIMENTA I PLAŽE U UVALI STUPICA MALA (OTOK ŽIRJE)

Iva Kostanjšek

**Rad je izrađen na:** Geološko-paleontološkom zavodu i 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:** Uvala Stupica Mala nalazi se na JI dijelu otoka Žirja, najudaljenijeg naseljenog otoka u Šibenskom arhipelagu. Tri uzorka sedimenta s plaže iz uvale Stupica Mala, A (gornja plimna zona), B (donja plimna zona) i C (morski uzorak) granulometrijskom analizom definirani su kao pjeskoviti šljunci, a krećući se od plaže prema moru dolazi do smanjenja udjela šljunka i povećanja udjela pijeska. Uzorci imaju visok udio karbonata, koji se smanjuje sa smanjenjem veličine zrna. Rezultati analize mineralnog sastava pokazuju da sediment sadrži kalcit, magnezijски kalcit, aragonit i kvarc. Udio organske tvari u sedimentu iznosi 1,07 %. Iz materijala frakcije > 4 mm koji je prikupljen sa suhog dijela plaže izdvojeno je 0,47 g plastičnih čestica po 1 g sedimenta. Rezultati određivanja polimernog sastava 71 plastične čestice iz frakcije > 4 mm, pokazali su da je 68 % čestica sastava polietilena niske gustoće, 21 % je polipropilenskih čestica, polistirenskih čestica je 3 %, a kod 8 % uzoraka polimerni sastav nije određen. Analizom adsorbiranih metala na 15 uzoraka plastičnih čestica vidljivo je da maseni udjeli metala variraju ovisno o vrsti plastike, a najveći afinitet prema analiziranim metalima imaju polistirenski uzorci, slijede polipropilenski te polietilenski uzorci niske gustoće. Cink ima 7 puta veći afinitet za polietilenske uzorke niske gustoće u odnosu na elemente bakra, olova i kadmija. Kod polipropilenskih uzoraka afinitet za olovo je 30 puta veći nego kod polietilenskih uzoraka niske gustoće, dok kadmij ima slične vrijednosti kao i kod polietilenskih uzoraka niske gustoće. Polistirenski uzorak ima najveći afinitet za cink, 21 puta veći nego kod polietilenskih uzoraka niske gustoće, a afinitet za kadmij je 6 puta manji nego kod polietilenskih uzoraka niske gustoće i polipropilenskih uzoraka. Analizirani metali u malim količinama mogu biti prisutni u plastičnim uzorcima od njihove proizvodnje ili se mogu adsorbirati iz okolnog okoliša. U uvali Stupica Mala okolno tlo i stijene građeni su od karbonatnih stijena koje po prirodi nisu akumulator kao ni mogući izvor metala, stoga su metali vjerojatno podrijetlom ili s plastičnih čestica ili su adsorbirani iz morske vode.

**Ključne riječi:** uvala Stupica Mala, otok Žirje, granulometrija, plastične čestice, adsorbirani metali

**Rad sadrži:** 76+XII stranica, 35 slika, 10 tablica, 63 literaturna navoda, 13 internetskih izvora i 1 prilog

**Jezik izvornika:** Hrvatski

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

**Mentorice:** Doc. dr. sc. Kristina Pikelj, PMF, Zagreb

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

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

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

Doc. dr. sc. Maja Martinuš, PMF, Zagreb

**Datum završnog ispita:** 25. svibnja, 2021.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

### Graduate Thesis

## CHARACTERIZATION OF SEDIMENTARY ENVIRONMENT AND PLASTICS IN MARINE AND BEACH SEDIMENT IN STUPICA MALA BAY (ŽIRJE ISLAND)

Iva Kostanjšek

**Thesis completed in:** Division of Geology and Paleontology, 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:** Stupica Mala Bay is located on the SE part of the Žirje Island, the most remote inhabited island of the Šibenik island group. Three sediment samples from the beach in Stupica Mala Bay, A (upper intertidal), B (bottom intertidal) and C (marine sample), were defined with granulometric characterization as sandy gravels, and moving from the beach to the sea there is a particle size reduction. The samples have a high carbonate content, which decreases with particle size reduction. Results of the mineral composition analysis of sediment sample A showed that the sediment contains calcite, magnesium calcite, aragonite, and quartz. The content of organic matter in sediment is 1,07 %. From the fraction of material > 4 mm which was sampled from the dry part of the beach, 0,47 g of plastic particles per 1 g of sediment were separated. Results of the polymer composition determination of 71 plastic particles larger than 4 mm, showed that 68 % particles are composed of low-density polyethylene, 21 % are polypropylene particles, 3 % particles are polystyrene and polymer composition of 8 % samples was not determined. Analysis of adsorbed metals on 15 samples of plastic particles showed that the mass fraction of metals varies depending on the type of plastic, and polystyrene samples have the highest affinity for the analysed metals, followed by polypropylene and low-density polyethylene samples. Zinc has 7 times higher affinity for low-density polyethylene samples compared to the copper, lead and cadmium. Polypropylene samples have 30 times higher affinity for lead than low-density polyethylene samples, while cadmium has similar values as in low-density polyethylene. Polystyrene samples have the highest affinity for zinc, 21 times higher than low-density polyethylene samples, and the affinity for cadmium is 6 times lower than low-density polyethylene and polypropylene samples. The analysed metals may be present in plastic samples from their production or they may be adsorbed from the surrounding environment. In the Stupica Mala Bay the surrounding soil and rocks are built of carbonate rocks, which are not usual accumulators of metals or a possible source of metals, therefore, the metals are probably originating either from plastic particles or are adsorbed from the seawater.

**Keywords:** Stupica Mala Bay, Žirje Island, granulometry, plastic particles, adsorbed metals

**Thesis contains:** 76+XII pages, 35 figures, 10 tables, 63 references, 13 internet sources and 1 inset

**Original in:** Croatian

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

**Supervisors:** Kristina Pikelj, Ph.D., Assistant Professor

Hana Fajković, Ph.D., Assistant Professor

**Reviewers:** Kristina Pikelj, Ph.D., Assistant Professor

Hana Fajković, Ph.D., Assistant Professor

Maja Martinuš, Ph.D., Assistant Professor

**Date of the final exam:** May, 25th, 2021.

## SADRŽAJ

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA .....	II
BASIC DOCUMENTATION CARD .....	III
1. UVOD .....	1
2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA .....	4
2.1. Geografski položaj.....	4
2.2. Geološki pregled.....	5
3. OPĆENITO O PLASTICI.....	9
3.1. Polimeri .....	9
3.3. Vrste plastike .....	11
4. ELEMENTI U TRAGOVIMA.....	14
5. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA .....	17
5.1. Problematika otpada u Jadranskom moru.....	17
5.2. Plastični otpad pronađen u sedimentu zaštićenog područja Parka prirode Telašćica.....	18
5.3. Mikroplastika u marinskom sedimentu Pianosa otoka (Jadransko more) .....	19
5.4. Plutajući plastični otpad u Jadranskom moru (Sredozemno more): Od makro do mikro veličina .....	20
5.5. Plastični otpad u Sredozemnom moru: Vrste, pojava i rasprostranjenost duž Jadranske obale .....	21
5.6. Razine metala u tragovima na česticama mikroplastike u sedimentima plaža na otoku Visu (Jadransko more).....	22
6. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA .....	26
6.1. Uzorkovanje.....	26
6.2. Granulometrijska analiza sedimenta.....	27
6.3. Određivanje udjela karbonata .....	31
6.4. Kvalitativna fazna analiza.....	32
6.5. Određivanje udjela organske tvari u sedimentu .....	33
6.6. Infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom (FTIR) .....	33

6.7. Diferencijalna pulsna voltametrija anodnog otapanja (eng. DPASV).....	37
7. REZULTATI.....	43
7.1. Rezultati granulometrijske analize sedimenta .....	43
7.2. Rezultati određivanja udjela karbonata .....	45
7.3. Rezultati kvalitativne fazne analize .....	46
7.4. Rezultati određivanja udjela organske tvari u sedimentu.....	46
7.5. Rezultati određivanja polimernog sastava plastičnih čestica.....	47
7.6. Rezultati mjerenja masenih udjela metala .....	51
8. RASPRAVA.....	56
8.1. Granulometrijska i geokemijska analiza sedimenta .....	56
8.2. Polimerni sastav plastičnih čestica .....	59
8.3. Maseni udjeli metala.....	60
9. ZAKLJUČAK .....	64
10. LITERATURA.....	66
11. INTERNETSKI IZVORI .....	72
12. POPIS SLIKA U TEKSTU .....	73
13. POPIS TABLICA U TEKSTU.....	76
PRILOG 1.....	VI

## 1. UVOD

Prema Zakonu o zaštiti okoliša (NN 80/2013) okoliš je prirodno i svako drugo okruženje organizama i njihovih zajednica uključivo i čovjeka koje omogućuje njihovo postojanje i njihov daljnji razvoj: zrak, more, vode, tlo, zemljina kamena kora, energija te materijalna dobra i kulturna baština kao dio okruženja koje je stvorio čovjek; svi u svojoj raznolikosti i ukupnosti uzajamnog djelovanja. Zaštita okoliša je skup odgovarajućih aktivnosti i mjera kojima je cilj sprječavanje opasnosti za okoliš, sprječavanje nastanka šteta i/ili onečišćivanja okoliša, smanjivanje i/ili otklanjanje šteta nanesenih okolišu te povrat okoliša u stanje prije nastanka štete (NN 80/2013). Jedan od trenutno važnijih problema u zaštiti okoliša je onečišćenje okoliša plastikom. Plastika je danas nezamjenjiv materijal te se koristi u svim područjima života, no, do nedavno se premalo pozornosti pridavalo pravilnom gospodarenju plastičnim otpadom. Od 1950. do 2015. godine proizvodnja plastike povećala se od početne proizvodnje od 1,5 milijuna tona godišnje do 322 milijuna tona u 2015. godini, a sukladno s time narasla je i količina plastičnog otpada (Internetski izvor 1). Proizvodnja plastičnih materijala u svijetu 2018. godine iznosila je 359 milijuna tona, a njihov najveći proizvođač je Kina (30 %), zatim zemlje članice Sjevernoameričkog sporazuma o slobodnoj trgovini (eng. North American Free Trade Agreement – NAFTA) (18%), te Europa gdje je proizvodnja iznosila 62 milijuna tona, što iznosi 17 % od ukupne svjetske proizvodnje plastičnih materijala (Internetski izvor 2).

Marinski plastični otpad se s obzirom na svoje podrijetlo dijeli na otpad podrijetlom s kopna te otpad podrijetlom s mora. Oko 80 % morskog plastičnog otpada podrijetlom je s kopna, te je drenažnim sustavima, rijekama, vjetrom ili ljudskim utjecajem donesen u mora. Ostalih 20 % morskog plastičnog otpada potječe od trgovačkih, rekreacijskih i turističkih brodova, platformi te ribarskih brodova koji često otpad bacaju izravno u more. Procjenjuje se da se u morima trenutno nalazi više od 150 milijuna tona plastike, a svake godine se prosječno dodatnih 4,8 do 12,7 milijuna tona baci u more (JAMBECK i sur., 2015). Procjenjuje se da 2 milijarde ljudi na svijetu nema pristup službi zbrinjavanja otpada, što znači da oko  $\frac{1}{4}$  svjetskog stanovništva otpad može odlagati samo pred vlastitim pragom ili u obližnjoj rijeci, čijim tokovima taj otpad na kraju završi u morima i oceanima. Proizvodnja plastičnih predmeta se ne smanjuje što dovodi do sve veće opterećenosti okoliša plastikom. Osim što onečišćuje obale, plastika šteti i morskim biljkama i životinjama koje se u veće komade plastike mogu zaplesti, a manje komade mogu zamijeniti za hranu što može spriječiti normalno probavljanje hrane.



Ulaskom plastike u organizam morskih životinja, ona može ući u prehrambeni lanac koji uključuje i ljude. Direktni ili indirektni učinci plastičnih čestica na organizme nisu još dovoljno istraženi, no jedan od uzroka mogućih štetnih posljedica može biti izloženost vodenih organizama toksičnim metalima u tragovima koji su adsorbirani na čestice plastike koje organizmi mogu progutati (BULE i sur., 2020).

Kako se svijest o odvajanju i recikliranju plastike javila tek nedavno, velika i vrlo vjerojatno nepovratna šteta okolišu već je učinjena. Stoga je potrebno povećati svijest o pravilnom odlaganju i recikliranju otpada, kako bi u budućnosti što manje otpada završilo u kopnenim okolišima, te morima i oceanima. Zbog njihove dugotrajnosti plastične predmete moguće je naći u morima, jezerima, oceanima, rijekama, a akumuliraju se i u sedimentima diljem svijeta. Razgradnja plastike proizvedene od otpornih polimera je dugotrajna, npr. plastične vrećice razgrade se za 10 – 100 godina, boce za 450 – 1000 godina, čase od stiropora za 50 – 500 godina, opušci cigareta za 10 – 15 godina, a plastičnim ribarskim mrežama potrebno je i do 600 godina za razgradnju (Internetski izvor 3). Prema veličini plastika se dijeli na makro (> 20 mm), mezo (5 – 20 mm) i mikroplastiku (1 – 5 mm). Plastika se razlikuje i prema gustoći, plastike koje imaju gustoću nižu od 1 g/cm<sup>3</sup> plivat će na površini vode, npr. polietilen, polipropilen i neke vrste polistirena, dok ostale plastike imaju gustoću veću od 1 g/cm<sup>3</sup>, te stoga obično tonu prema morskom dnu. Nakon što plastični predmeti uđu u okoliš, oni će se s vremenom razložiti na manje komadiće što dovodi do novog problema, odnosno pojave mikroplastike, plastičnih čestica manjih od 5 mm. S obzirom na veliki problem koji jednokratna plastika predstavlja za okoliš, Europska Unija je 2019. godine donijela Direktivu o smanjenju utjecaja pojedinih plastičnih proizvoda na okoliš (Direktiva EU 2019/904). U zemljama članicama EU direktiva mora stupiti na snagu do 3. srpnja 2021., a donosi zabranu plastičnih predmeta za jednokratnu upotrebu (pribor za jelo, tanjuri, slamke za piće, štapići za uši, plastični štapići za pridržavanje balona, oksorazgradiva plastika, spremnici za hranu te čaše od ekspaniranog polistirena). Države članice također će do 2029. godine morati ponovno moći prikupiti 90 % upotrijebljenih plastičnih boca, a do 2025. godine najmanje 25 % materijala od kojega su te boce izrađene morat će se moći reciklirati. Do 2030. godine udio materijala koji se može reciklirati morat će biti barem 30 % (Internetski izvor 4).

Cilj ovog diplomskog rada je okarakterizirati sedimentacijski okoliš uvale Stupica Mala i plaže u njoj, kao i karakterizacija plastičnog otpada prikupljenog na plaži. Otok Žirje, odnosno uvala Stupica Mala odabrana je za istraživanje zbog svojeg položaja, koji je udaljen od kopna. Navedena uvala je nenaseljena, no tijekom ljetnih mjeseci svakodnevno je posjećuju razne i

mnogobrojne brodice. Uvala se nalazi na jugoistočnoj strani otoka, uvučena je u kopno, no nije u potpunosti zatvorena. Podložna je donošenju materijala, a samim time i plastike za vrijeme valova tijekom puhanja juga. Metode koje su korištene pri karakterizaciji sedimenta su mokro sijanje, sedigrafska analiza, kalcimetrija i fazna analiza. Određen je udio organske tvari u sedimentu. Za analizu polimernog sastava izdvojenih plastičnih čestica korištena je FTIR spektroskopija, a metali adsorbirani na plastičnim česticama analizirani su diferencijalnom pulsnom voltammetrijom anodnog otapanja.

## 2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

### 2.1. Geografski položaj

Otok Žirje najudaljeniji je naseljeni otok u Šibenskom arhipelagu, a nalazi se 22 km jugozapadno od Šibenika (slika 1). Površina otoka je 15,43 km<sup>2</sup>, njegova duljina iznosi 12 km, a prosječna širina je 1,2 km. Ukupna duljina obale je 39,2 km, a najviši vrh otoka je vrh Kapić koji je visine 134 m. Između otoka Žirja i ostalih otoka Šibenskog arhipelaga nalazi se Žirjanski kanal (MAGAŠ i sur., 2003). Položaj otoka odgovara dinarskom smjeru pružanja (sjeverozapad-jugoistok). Na otoku Žirju nalazi se 29 uvala, a u veće i naseljene ubrajaju se: Muna, Koromašnja, Mikavica, Tratinska i Pečenja. Uvala Stupica, kako govori i sam naziv opasna je za sidrenje po jugu, tako da se pri prvim naznakama nadolazećeg juga uvala mora napustiti plovilom. Godine 1921. godine na Žirju je živjelo 780 stanovnika, a do danas se taj broj pod utjecajem snažnog iseljavanja smanjio deset puta. Prema posljednjem popisu stanovništva iz 2011. godine na Žirju su živjela 103 stanovnika. Stanovništvo koje živi na otoku pretežito se bavi poljoprivredom i ribarstvom (Internetski izvor 5).



Slika 1. Geografski položaj otoka Žirja na karti Hrvatske (FAJKOVIĆ i sur., 2021).

Uvala Stupica Mala nalazi se na jugoistočnom dijelu otoka Žirja (slika 1), a taj dio otoka prikazan je na slici 2 gdje su označene i izobate.



Slika 2. Karta južnog dijela otoka Žirja s označenom uvalom Stupica Mala te označenim izobatama (Nacrtano prema Internetnom izvoru 6).

## 2.2. Geološki pregled

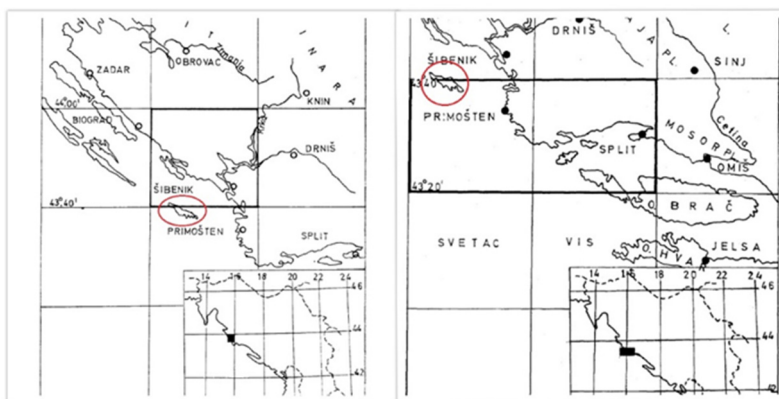
Jadransko more je najsjeverniji bazen u Sredozemlju, okružen je kopnom, te se pruža u pravcu SZ-JI. Zapadna obala u potpunosti pripada Italiji, a istočna obala, od SZ prema JI pripada redom Italiji, Sloveniji, Hrvatskoj, Bosni i Hercegovini, Crnoj Gori i Albaniji (RIĐANOVIĆ, 2002). Tijekom srednjeg trijasa, prije gotovo 240 milijuna godina, kada je došlo do odvajanja velikog fragmenta od Gondwane koji se naziva Jadranska mikroploča, nastala je osnova današnje istočne obale Jadranskog mora (VLAHOVIĆ i sur., 2002, 2005). Tijekom starije jure dolazi do diferencijacije taložnih okoliša na Jadranskoj mikroploči što za posljedicu ima nastanak nekoliko manjih karbonatnih platforma koje su bile međusobno odvojene dubokomorskim prostorima. Na području karbonatne platforme, čije naslage danas izgrađuju Dinaride i Jadranske otoke, tijekom mezozoika odvijala se plitkovodna karbonatna sedimentacija, čija posljedica je karbonatni slijed debljine nekoliko kilometara (do 8 km) (VLAHOVIĆ i sur., 2005). Tijekom mlađe krede došlo je do izrazitog približavanja Jadranske mikroploče Lauraziji, te je na području Jadransko-Dinaridske karbonatne platforme došlo do promjena u taložnom prostoru. Neki dijelovi su izdignuti, neki zadržavaju plitkovodne značajke, a negdje se formiraju dubokovodni jarci u kojima se talože dubokovodni vapnenci. S rubova dubokovodnih jaraka povremeno se obrušavaju mutne struje formirajući na njihovom dnu sedimentnu seriju fliša. Slijedom događaja, u eocenu se konačnom kolizijom Jadranske mikroploče sa strukturama Euroazije, izdižu Dinaridi (VLAHOVIĆ i sur., 2005). Njihovim postupnim trošenjem tijekom eocen/oligocena (zasigurno i dijela miocena) formiraju se klastični karbonatni sedimenti koji djelomice zapunjavaju rubni marinski prostor ondašnjeg Jadranskog bazena koji se prostirao ispred novoizdignutih krških dinarskih planina. Naslage koje su formirane od erodiranog

mezozojskog karbonatnog slijeda su Promina naslage i Jelar breče koje su istaložene na mjestu današnje Sjeverne Dalmacije (KORBAR, 2009).

Današnji tektonski izgled istočne Jadranske regije formiran je posljednjom kasno pleistocensko-holocenskom transgresijom kada je globalna razina mora porasla za više od 120 metara, te je krški reljef djelomično potopljen. Posljedica porasta morske razine je nastanak strme i stjenovite obale, gdje antiklinale paralelne s obalom formiraju otočne lance, a sinklinale paralelne s obalom postale su uvale i kanali (npr. Vinodolski kanal, Tihi kanal, Omišaljski zaljev, Bakarski zaljev) (BENAC, JURAČIĆ i BLAŠKOVIĆ, 2008).

Duž istočne obale Jadranskog mora razlikuju se ugrubo tri tipa karbonatne obale. Prvi tip su strme, nepristupačne obale formirane u karbonatnim stijenama (npr. obale nalik klifovima: otok Krk, Kornati, Dugi otok, otok Unije, Konavovske stijene i istočna obala Istre). Drugi tip obale predstavljen je izloženim gornjim površinama slojeva vapnenca koji su česti na sjevernim Dalmatinskim otocima, no prisutni su i duž cijele istočne Jadranske obale na otocima (npr. Veli Brijun) kao i na kopnu. Treći tip obale predstavljen je brojnim, malim, uglavnom šljunčanim „džepnim“ plažama. Takve plaže smještene su na južnim stranama otoka koje su otvorene prema moru, gledaju prema jugu ili jugoistoku te su izložene velikim valovima za vrijeme puhanja juga. Formirane su u prethodno oslabljenim karbonatnim stijenama koje su pod značajnim utjecajem djelovanja valova, a uz plaže Saharun na Dugom otoku, Pržine na Iloviku, Veli žal na Cresu, Šunji na Lopudu, jedna od njih je i plaža Stupica Mala na otoku Žirju (PIKELJ i JURAČIĆ, 2013).

Prema Osnovnoj geološkoj karti SFRJ 1:100.000, Tumač za list Šibenik K33–8, cijelo područje lista pripada geotektonskoj jedinici Istra-Dalmacija koju karakteriziraju borani oblici dinarskog pravca pružanja SZ-JI. Na području lista Šibenik izdvojene su dvije strukturne jedinice: sinklinorij Skradin-Kistanje i borani kompleks otok Žirje-Mala Čista. Bore su malim dijelom uspravne, većinom su jače ili slabije nagnute, često prebačene ili polegnete. Ova struktura uvjetovana je gornjokrednim i paleogenskim rasjedima, a od onih koji su određeni su uzdužni rasjedi, strmi do srednje strmi rasjedi koji se nalaze na krilima bora, u tjemenu antiklinala i jezgrama sinklinala, niz poprečnih, gotovo okomitih rasjeda, te niz reversnih rasjeda koji tvore ljuskave strukture (MAMUŽIĆ, 1975). Na OGK-List Šibenik nalazi se samo sjeverni dio otoka Žirja, dok se ostali dio otoka nalazi na OGK-List Primošten (slika 3).

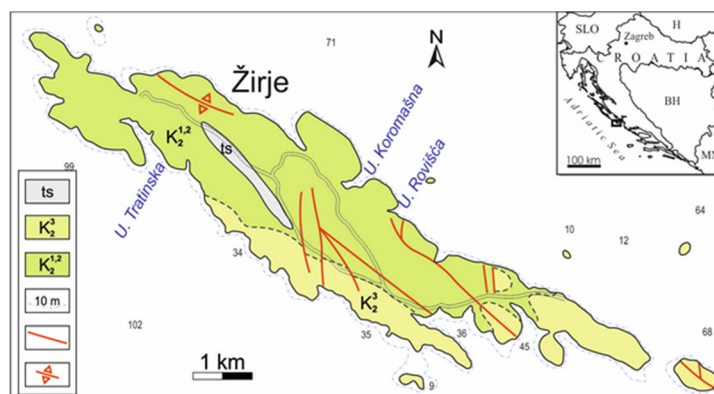


Slika 3. Otok Žirje na OGK List Šibenik K33–8 i na OGK List Primošten K33–20

(MAMUŽIĆ, 1975; MAGAŠ I MARINČIĆ, 1973).

Prema MAGAŠ i MARINČIĆ (1973) veći dio otoka Žirja nalazi se na listu Primošten, prema kojemu se nalazi u tektonskoj jedinici Srednjedalmatinskih otoka, uz Šoltu, Drvenik Veli i Brač, te su sve tektonske forme u vidljivom dijelu izgrađene od gornjokrednih naslaga. Otok Žirje predstavlja prema jugozapadu blago poleglu turonsko-senonsku atiklinalu čije je sjeveroistočno krilo potopljeno morem.

Na slici 4 vidljivo je da sjeverni dio otoka izgrađuju naslage pločastih vapnenaca krede (cenomana), dok je južni dio otoka izgrađen od gromadastih, te uslojenih vapnenaca i vapnenih dolomita krede (senona).



Slika 4. Geološka karta otoka Žirja (pojednostavljeno prema MAMUŽIĆ, 1975; MAGAŠ i MARINČIĆ, 1973). Legenda: ts - crvenica,  $K_2^3$  - vapnenici s rijetkim proslojcima dolomita (turon),

$K_2^{1,2}$  - pločasti vapnenici cenomana,  rasjed bez oznake karaktera,  os antiklinalne.

Pločasti cenomanski vapnenci dolaze kao paket naslaga u vršnim dijelovima cenomanskih dolomita i vapnenaca. Naslage senonske starosti karakteriziraju biokalkareniti taloženi pod utjecajem turbulentnih struja u relativno plitkom području bazena sedimentacije (MAGAŠ i MARINČIĆ, 1973).

Na području otoka Žirja također je konstatirana crvenica (ts) koja pripada geološkom razdoblju holocena, a leži na krednim (turonskim) dolomitima. Te naslage rezultat su intenzivnog kemijskog trošenja karbonatnih naslaga krede i mlađih razdoblja pod utjecajem oborinskih voda. Crvenica sadrži okside željeza i aluminija, a strukturu čine glina, sitniji i krupniji pijesci i čestice praha. Takva struktura tla lako je obradiva pa je to područje prekriveno raznim poljoprivrednim kulturama (MAGAŠ i MARINČIĆ, 1973).

Istočna strana Jadranskog mora prekrivena je krupnozrnastim miješanim karbonatno-siliciklastičnim sedimentom. Karbonatna komponenta je u najvećoj mjeri biogenog podrijetla i zastupljena je u krupnozrnastoj (pjeskovitoj i šljunkovitoj) frakciji. Dominantno se sastoji od niskomagnezijskog kalcita, te u manjoj mjeri od visokomagnezijskog kalcita i aragonita. U sitnozrnastoj frakciji, koja je terigenog podrijetla i sastoji se od kvarca, muskovita, plagioklasa, amfibola, piroksena i minerala glina (klorita), nalazi se najveći dio siliciklastične komponente. Šelf istočne strane Jadranskog mora je neravnotežni miješani karbonatno-siliciklastičan šelf sa značajnom produkcijom karbonatnog, siliciklastičnog, terigenog i biogenog, te recentnog i subrecentnog materijala. Uslijed izrazite brojnosti otoka i razvedenosti obale, prisutan je veliki broj različitih okoliša taloženja, od kojih svaki zahtijeva zasebna istraživanja (PIKELJ, 2010).

### 3. OPĆENITO O PLASTICI

#### 3.1. Polimeri

Polimeri su tvari koje nastaju međusobnim povezivanjem (kovalentnom vezom) malih molekulskih jedinica (monomera), koje se ponavljaju po nekom pravilu tvoreći velike molekule (makromolekule). Prema podrijetlu polimeri se dijele na prirodne (biopolimere), polusintetske polimere (kemijski modificirani biopolimeri) i sintetske polimere koji mogu biti organski i anorganski. Prirodni polimeri su polimeri koji se nalaze u živim organizmima (bjelančevine, polisaharidi, nukleinske kiseline), te kaučuk, svila i vuna. Prirodni polimeri, osim navedenih organskih polimera, također su i anorganski polimeri kao što su alumosilikati. Polusintetski polimeri su celuloid i acetna svila koje se dobivaju iz celuloze, te umjetna rogovina koja se dobiva iz bjelančevina. Osnova za dobivanje polimernih materijala su sintetski polimeri koji se dobivaju polimerizacijom monomera. Organski sintetski polimeri su materijali koji nastaju kemijskom sintezom (polimerizacijom) iz jednostavnih organskih spojeva. Većinom su građeni od ugljika, kisika, vodika, a ponekad mogu sadržavati i klor, fluor i dušik. Polimeri koji se dobivaju kemijskom sintezom (polimerizacijom) iz jednostavnih organskih i anorganskih spojeva, a lanac makromolekule nije iz ugljikovih atoma, nazivaju se anorganski sintetski polimeri (Internetski izvor 7).

#### 3.2. Sintetski polimeri

Sintetski polimeri nazivaju se još i plastikom, te su to materijali koji nastaju procesom polimerizacije u laboratoriju, a glavna sirovina koja se koristi za njihovu proizvodnju je nafta. Novosintetiziranim polimerima često se dodaju različiti dodaci, kao što su omekšivači (plastifikatori) ili ojačala, u svrhu poboljšanja njihovih upotrebnih svojstava. Prednosti koje plastične mase imaju u odnosu na prirodne materijale su brojne: imaju dobra toplinska i zvučna izolacijska svojstva, otporna su na vlagu i koroziju, mnoge plastične mase otporne su na kiseline i lužine, te se mogu lako oblikovati.

S obzirom na ponašanje pri povišenoj temperaturi sintetski polimeri mogu se podijeliti na plastomere (termoplaste), duromere (duroplaste), elastomere i elastoplastomere (Internetski izvor 7).

Plastomeri (termoplasti) građeni su od linearnih ili granatih makromolekula koje su međusobno povezane slabim Van der Waalovim vezama. Zagrijavanjem omekšavaju, a hlađenjem očvrstnu, pri čemu dolazi do promjene agregatnog stanja, ali im se struktura ne



mijenja. Zbog slabih međumolekulskih veza mogu se oblikovati više puta, te ih je stoga moguće reciklirati. Najčešći plastomeri su polietilen niske gustoće (low-density polyethylene-LDPE), polietilen visoke gustoće (high-density polyethylene-HDPE), polipropilen (polypropylene-PP), polistiren (polystyrene-PS), polivinil klorid (polyvinyl chloride-PVC) i polietilen tereftalat (polyethylene terephthalate-PET) (Internetski izvor 7).

Duromeri (duroplasti) su polimeri mrežaste strukture, a njihovi lanci su međusobno povezani poprečnim kovalentnim vezama. Pri zagrijavanju vrlo malo omekšaju ili uopće ne omekšaju, netopivi su i netaljivi. Zagrijavanjem dolazi do kidanja kovalentnih veza između makromolekula stoga se ne mogu plastično oblikovati ni preoblikovati. Sintetički polimeri koji pripadaju skupini duromera su bakelit od kojeg se izrađuju telefoni, alat, utičnice i plastične ploče, te nezasićeni poliesteri koji najviše služe kao konstrukcijski materijal u građevinarstvu, za izradu čamaca i drugih plovila, te u automobilskoj industriji (Internetski izvor 7).

Elastomeri su sintetički polimeri čije su molekule međusobno povezane manjim brojem poprečnih veza u odnosu na duromere. Pri sobnoj temperaturi su savitljivi i rastezljivi, a u prvotni oblik vraćaju se nakon prestanka djelovanja sile. Njihovim zagrijavanjem može doći do omekšavanja, pri čemu ne mijenjaju svojstva, a ne mogu se rastaliti. Sintetički polimeri koji pripadaju skupini elastomera koriste se za tinte, ljepila i premaze, a najčešći elastomer je kamionska i automobilska guma.

Elastoplastomeri pri rastu temperature omekšaju poput plastomera, dok se pri padu temperature ponašaju kao elastomeri. Uporabna svojstva su im slična elastomerima, a prerađuju se postupcima koji su tipični za plastomere (Internetski izvor 7).

SPI (Society of the Plastics Industry-Udruženje za plastičnu industriju) razvilo je klasifikaciju prema kojoj postoji sedam vrsta plastike (slika 5). Najčešće korištene vrste plastike opisane su u sljedećem poglavlju, a ostale vrste plastike navedene su u tablici 1.



Slika 5. Vrste plastike s prikazom predmeta za čiju proizvodnju se najčešće koriste (Internetski izvor 8).

### 3.3. Vrste plastike

#### Poliolefini

Poliolefini su najveća skupina polimera koji se koriste u izradi plastike, a u Europi čine gotovo polovicu ukupnog volumena proizvedene plastike. Proizvode se od jednostavnih alkena kao monomera, a najčešće korištene vrste poliolefina su polietilen i polipropilen zbog njihove niske cijene i mehaničkih svojstava koji su prilagođeni gotovo svim primjenama. Oko 40 % plastike na bazi poliolefina koristi se za jednokratnu upotrebu ili za proizvode koji se odbacuju u roku godine dana od proizvodnje. Koriste se u proizvodnji ambalaže (kutije, posude, boce, vrećice), odjeće kao i u poljoprivredi (razne folije). Predstavljaju glavni dio (do 64 %) od više od 100 milijuna tona plastičnog otpada koji se stvara svake godine. Predmeti izrađeni od poliolefina otporni su na biorazgradnju, zbog svoje hidrofobnosti, nedostatka polarnih skupina poput hidroksilnih, esterskih i kiselih, velike molekulske težine i kristaliniteta. Zbog svoje dugotrajnosti značajne količine poliolefina akumuliraju se na odlagalištima i prirodnim staništima širom svijeta, stvarajući problem za okoliš (NIAOUNAKIS, 2017).

#### Polietilen

Polietilen (PE) se industrijski proizvodi polimerizacijom etena ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ). Postoji nekoliko vrsta polietilena, a najčešće korištene vrste su polietilen niske gustoće (low-density polyethylene-LDPE), linearni polietilen niske gustoće (linear low-density polyethylene-LLDPE) i polietilen visoke gustoće (high-density polyethylene-HDPE). Gustoća LDPE iznosi od 0,910 do 0,940  $\text{g/cm}^3$ , a koristi se pri izradi tvrdih spremnika, folija za ambalažni materijal, plastičnih vrećica, u elektrotehnici za izolaciju kablova i pri zaštiti i izolaciji materijala i građevina tijekom gradnje. Gustoća LLDPE je od 0,915 do 0,925  $\text{g/cm}^3$ , uglavnom se koristi za pakiranje, te za proizvodnju poklopaca, spremnika i igračaka. Gustoća HDPE iznosi od 0,941 do 0,965  $\text{g/cm}^3$ , te se upotrebljava za izradu industrijskih i kućnih posuda većeg volumena, cijevi za vodu, igračaka te benzinskih rezervoara za automobile. Visokomolekularni polietilen (ultrahigh molecular weight polyethylene-UHMWPE), čija je gustoća od 0,930 do 0,945  $\text{g/cm}^3$ , zbog otpornosti vlakana na abraziju koristi se u izradi jedra i opreme za jedrenje. Znatno je lakši od čelika, pa često zamjenjuje metalnu užad. Polietilen je podložan procesima razgradnje pod djelovanjem ultraljubičastog zračenja, kemijske ili toplinske oksidacije te je najčešći nerazgradivi čvrsti otpad. Također je prepoznat kao prijatna morskim organizmima koji ga mogu progutati ili se zaplesti u polietilensku ambalažu. Nedostatak LDPE je niska temperatura vrelišta, pa je stabilan samo na temperaturama nižim od 50° C (NIAOUNAKIS, 2017).

## Polipropilen

Polipropilen (PP) je jedan od najlakših polimernih materijala s gustoćom od 0,850 do 0,920 g/cm<sup>3</sup>, a dobiva se polimerizacijom propilena (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>. Tali se na višoj temperaturi nego polietilen (160 – 180 °C), ali je manje otporan na niske temperature. Koristi se pri proizvodnji cijevi, posuda za hranu, laboratorijskog posuđa, poklopaca spremnika, za pakiranje odjeće poput košulja, plahti i zavjesa kao i za proizvodnju pelena. U ribarskoj industriji koristi se pri proizvodnji užeta, jer je dovoljno lagan da pluta, također i za proizvodnju traka za pakiranje koje se životinjama često omotaju oko vrata kada naiđu na odbačene trake u morskom okolišu. Ekspandirani polipropilen visoke gustoće koristi se za izradu automobilskih branika, blatobrana ili unutarnjih predmeta za sigurnost putnika, onaj niske gustoće koristi se za pakiranja dok se onaj srednje gustoće koristi pri izradi namještaja (NIAOUNAKIS, 2017).

## Oksorazgradivi poliolefini

Posebna vrsta poliolefinske plastike je oksorazgradiva plastika koja sadrži aditive koji ubrzavaju fragmentaciju materijala u vrlo sitne dijelove, a UV zračenje ili izloženost toplini potiču djelovanje aditiva. Zbog tih aditiva plastika se tijekom vremena raspada u čestice plastike i naposljetku u mikroplastiku. Oksorazgradivi poliolefini koriste se u pakiranju, u plastičnim filmovima za poljoprivredu te u vrećama za otpad (NIAOUNAKIS, 2017).

## Polistiren

Polistiren je polimer stirena, njegova formula je (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>, a gustoća iznosi od 0,960 do 1,040 g/cm<sup>3</sup>. Proziran je, amorfan i nepolaran termoplastični materijal koji se lako obrađuje, te se prvenstveno koristi za pakiranje hrane i izolaciju u građevinarstvu. Koristi se u različitim oblicima, uključujući polistiren opće namjene (general purpose polystyrene-GPPS), žilavi polistiren (high impact polystyrene-HIPS), orijentirani polistiren (oriented polystyrene-OPS) i pjenasti polistiren (expanded polystyrene-EPS). GPPS se koristi za izradu kućišta za CD i DVD, pribora za jelo i nekih vrsta šalica. HIPS se koristi za proizvode koji zahtijevaju veliku otpornost na udarce, na primjer igračke i kućišta proizvoda. OPS se koristi u ugostiteljskoj i slastičarskoj industriji.

Postoje dvije vrste polistirenskih pjena: ekstrudirana polistirenska pjena (extruded polystyrene-XPS) i ekspandirani polistiren (expanded polystyrene-EPS). XPS ima gustoću od 0,025 do 0,045 g/cm<sup>3</sup> i koristi se u pločama za izolaciju krovova, podova i zidova, te za izradu arhitektonskih modela. EPS je materijal koji je uobičajeno poznat kao stiropor, no taj naziv nije točan, jer je to trgovački naziv ekstrudirane polistirenske pjene zatvorene ćelije dok je EPS

drugačijeg materijala. EPS sadrži 93 % – 97 % zraka i samo 3 % – 7 % polistirena, a gustoća mu je od 0,010 do 0,035 g/cm<sup>3</sup>. Koristi se uglavnom kao toplinski izolator u zgradama i hladnjacima, za pakiranja, za šalice, poklopce, tanjure i pladnjeve, zaštitna pakiranja kućanskih aparata, sanduka za prijevoz lako kvarljive ribe ili jaja, te u proizvodnji plutuća za akvakulturu. Zbog velikog volumena i dugotrajnosti proizvodi od EPS-a predstavljaju značajan problem jer se napuštene ili odbačene stvari vjetrom odnose u more. Plutače od EPS-a lako se fragmentiraju na manje komade i raspršuju po obližnjim plažama ili se odvlače u more (NIAOUNAKIS, 2017).

Tablica 1. Vrste plastike, njihova gustoća i najčešći način upotrebe

Vrsta	Akronim	Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	Najčešća upotreba
Polietilen niske gustoće	LDPE	0,910 - 0,940	Tvrđi spremnici, folije za ambalažu, plastične vrećice, izolacija
Linerani polietilen niske gustoće	LLDPE	0,915 - 0,925	Pakiranja, poklopci, spremnici, igračke
Polietilen visoke gustoće	HDPE	0,941 - 0,965	Posude većeg volumena, cijevi za vodu, igračke, benzinski rezervoari
Visokomolekularni polietilen	UHMWPE	0,930 - 0,945	Izrada jedra i opreme za jedrenje
Polipropilen	PP	0,850 - 0,920	Cijevi, laboratorijsko posuđe, posude za hranu, poklopci spremnika, pakiranje odjeće, pelene, ribarska užad
Ekspandirani polipropilen	EPP	0,015 - 0,200	EPP visoke gustoće: blatobrani, branici, unutarnji dijelovi automobila; EPP niske gustoće: pakiranja; EPP srednje gustoće: izrada namještaja
Polistiren	PS	0,960 - 1,040	Pakiranje hrane, izolacija u građevinarstvu
Ekstrudirana polistirenska pjena	XPS	0,025 - 0,045	Izolacija krovova, podova i zidova, arhitektonski modeli
Ekspandirani polistiren	EPS	0,010 - 0,035	Toplinski izolator u zgradama i hladnjacima, pakiranja šalice, poklopici, tanjuri, sanduci za prijevoz ribe, plutače za akvakulturu
Akrilna vlakna	PAN-Panakrilna vlakna MAC-Moakrilna vlakna	1,170 - 1,220	PAN: odjeća, namještaj, u industriji MAC: odjeća otporna na vatru, odjeća za djecu i bebe, meke igračke
Akilonitril butadien stiren	ABS	1,060 - 1,080	Lego kockice, kućišta za električne sklopke, čase, posude za jogurte
Stiren akrilonitril	SAN	1,060 - 1,080	Četkice za zube, stalci za olovke, vješalice, poklopci, šalice, upaljači
Polivinil-klorid (čvrsti)	uPVC	1,190 - 1,350	Izrada cijevi, vrata, prozora, razni spremnici kao što su boce za neprehrambene svrhe
Polivinil-klorid (fleksibilni)	pPVC	1,380 - 1,410	Film za podne materijale, tapete, ukrasni limovi, natpisi, materijali u imitaciji kože, izolacija kabela
Linearni alifatski poliamidi (Nylon, Perlon)	PA 6 PA 66	1,084 - 1,241	Tepisi, odjeća, sigurnosni pojasevi, užad i ribarske mreže
Polietilentereftalat	PET	1,380 - 1,410	Ambalaža za piće i hranu, izrada vlakana, elektronike, automobilskih dijelova, rasvjete i sportske opreme
Polikarbonat	PC	1,200 - 1,220	Pakiranja, dijelovi elektroničkih uređaja, u automobilskoj industriji,
Poliuretan	PU	1,08 - 1,200	Građevinska izolacija, izrada namještaja, u pomorskoj industriji i izradi brodova, unutarnji dijelovi vozila
Celulozni acetat	CA	1,270 - 1,290	Filtri cigareta, pelene, okviri naočala
Regenerirana celuloza	Rayon-vlakna	Celofan-film	Odjeća, higijenski proizvodi, pelene

#### 4. ELEMENTI U TRAGOVIMA

Elementi u tragovima gradivne su jedinice planete Zemlje i svih organizama, koji su, iako se javljaju u malim koncentracijama, neophodni za mnoge metaboličke procese. Ovisno o znanstvenom području postoje razne definicije elemenata u tragovima. U analitičkoj kemiji to se odnosi na elemente čiji je maseni udio manji od 1 µg/g mase, a u biokemiji se dijele na esencijalne i neesencijalne elemente u tragovima. Esencijalni elementi u tragovima su oni koji su neophodni za održavanje fiziološke ravnoteže u organizmima: željezo (Fe), bakar (Cu), kobalt (Co), nikal (Ni), mangan (Mn), molibden (Mo), cink (Zn) i krom (Cr), ali u velikim koncentracijama mogu biti toksični. Kod ljudi su svakodnevne potrebe za esencijalnim elementima u količinama između 50 µg i 18 mg/dan (KOLLER i SALEH, 2018). Neesencijalni elementi u tragovima su oni koji nemaju dokazanu biološku ulogu te čak i u malim koncentracijama mogu biti toksični, npr. arsen (As), živa (Hg), olovo (Pb) (MARET, 2016).

U okviru ovog diplomskog rada plastične čestice prikupljene s plaže analizirane su na masene udjele adsorbiranog bakra, cinka, olova i kadmija. Bakar i cink su esencijalni elementi, a olovo je neesencijalan element. Kadmij se smatrao neesencijalnim elementom, no u posljednjih 20-tak godina dosta je objavljenih istraživanja koja ukazuju na to da je možda esencijalan u uvjetima ograničenja Zn (LEE i MOREL, 1995).

Bakar je u prirodi rijedak u elementarnom stanju, te se nalazi u malim količinama kao samorodan. Najviše ga ima u sulfidnim, oksidnim i karbonatnim rudama, a prosječna koncentracija u Zemljinoj kori iznosi 60 ppm (Internetski izvor 9). Potreban je u malim količinama (5 – 20 µg/g) ljudima, drugim sisavcima, ribama i školjkama za metabolizam ugljikohidrata i funkcioniranje više od 30 enzima. No pri većim koncentracijama Cu kod riba dolazi do oštećenja škrge koje više ne mogu kontrolirati transport soli (NaCl i KCl), unutar i izvan tijela ribe, a koje su važne za normalno funkcioniranje krvožilnog i živčanog sustava. Bakar također nepovoljno utječe na njih riba, koji je važan u njihovoj prehrani, izbjegavanju grabežljivaca i migriranju. Ribe mogu prestati jesti, što može dovesti do prestanka rasta i veće ranjivosti na grabežljivce (SOLOMON, 2009). Prosječno ljudsko tijelo (70 kg) sadrži oko 150 mg bakra, koji je raspodijeljen u jetri, bubrezima i mozgu, a toksični unos iznosi ukupno 85 g metala. Osim što potiče odgovarajuće reakcije tijela na enzime, potiče i pravilan rast tijela, učinkovito iskorištavanje željeza, regulira rad štitnjače, srčani ritam, a u tijelu se ne može proizvesti, pa ga treba unositi prehranom. Elementarni bakar je otporan na koroziju i relativno je postojan na zraku, stoga ima vrlo široku primjenu. Dobar je vodič električne struje i topline,

pa se koristi za električne instalacije i elektroniku. Bakreni spojevi koriste se kao insekticid, fungicid, pigment u bojanju stakla, emajla, keramike i podvodnih dijelova plovila, za zaštitu drveta, u proizvodnji lakova i boja, a razvojem industrije i upotrebom Cu na plovilima može dospjeti u okoliš.

Cink se dobiva iz cinkovih ruda, a najviše iz sulfidne rude sfalerita (ZnS), te prosječna koncentracija u Zemljinoj kori iznosi 70 ppm (Internetski izvor 9). Ne korodira, na zraku je prilično stabilan i dobar je vodič električne struje. U tijelu prosječnog čovjeka ukupno ga ima 1,3 – 2,3 g, uglavnom se nalazi u stanicama, te u znatnoj mjeri u kostima i mišićima. Sastavni je dio u više od 200 metaloenzima i drugih metaboličkih spojeva, osigurava stabilnost bioloških molekula kao što je DNA i bioloških struktura kao što su membrane i ribosomi. Sveprisutan je u tkivima biljaka i životinja te je važan za normalan rast, razmnožavanje i zacjeljivanje rana (EISLER, 1993). Koristi se pri izradi cijevi, limova, žica, raznih dijelova za motorna vozila i strojeve, te kućanskih aparata. U kemijskoj industriji se koristi za izradu pigmenata, u brodogradnji se koristi za zaštitu brodova, jer sprječava sakupljanje algi i štiti od korozije.

Olovo se u prirodi javlja u spojevima, vrlo rijetko samorodno, najvažnija ruda je galenit (PbS), a prosječna koncentracija u Zemljinoj kori iznosi 14 ppm (Internetski izvor 9). Zbog procesa bioakumulacije u organizmima olovo i njegovi spojevi otrovni su ako se unesu u organizam. Utječe na krvožilni, živčani, bubrežni i reproduktivni sustav kod ljudi. Negativni utjecaj Pb na ribe sličan je utjecaju na sisavce, utječe na krvožilni sustav, djelovanje enzima i živčani sustav (DEMAYO i sur., 1982). Nakon Fe i Zn je najjeftiniji tehnički materijal, mekan je, ima nisko talište i slabo provodi struju. Koristi se u proizvodnji akumulatora, u kemijskoj industriji za proizvodnju nekih olovnih boja, vrlo dobro zaustavlja rendgenske zrake, pa se koristi za izradu zaštitnih radioloških obloga, pregača, rukavica, kao zaštita od radijacije. Također se koristi na ribolovnim alatima kao uteg, npr. na udicama, mrežama i parangalima.

Kadmij je relativno rijedak element u prirodi, ne pojavljuje se slobodan nego u obliku minerala, a prosječna koncentracija u Zemljinoj kori je 0,15 ppm (Internetski izvor 9). Dugo vremena koristio se kao pigment, za zaštitno prekrivanje čelika od korozije, za akumulatore i baterije, a spojevi kadmija koristili su se za stabilizaciju plastike. Prema BERNARD (2008) Cd se nakon unosa u ljudsko tijelo akumulira u bubrezima, jetri i plućima. Izloženost Cd može rezultirati raznim štetnim učincima na ljudsko zdravlje, poput bolesti bubrega, jetre, gušterače i plućnih bolesti. Prema LEVIT (2010) životinje nakon unosa Cd u organizam mogu razviti visoki krvni tlak, manjak željeza u krvi, bolesti jetre, oštećenja živaca i mozga.

Prema LEE i MOREL (1995) Cd može djelovati kao hranjiva tvar za alge u uvjetima ograničenja Zn. Vrlo niske koncentracije anorganskog Cd, koje su korisne u uvjetima umjerenog ograničenja Zn, postaju toksične u kulturama koje su limitirane Zn. Stoga je uloga Cd kao hranjive tvari za alge promatrana u specifičnom rasponu koncentracija anorganskog Zn i Cd. Devet morskih fitoplanktona raslo je u kontroliranim uvjetima gdje su razine Zn bile smanjene, a Cd povećane. Rezultati pokazuju da su tri od šest ispitanih vrsta s ograničenim Zn (3,2 pM) pokazale brži rast kada su bile izložene vrlo malim koncentracijama Cd (4,6 pM). Pri malim koncentracijama Zn (0,16 pM), Cd je bio toksičan za najmanje 5 od 9 ispitanih vrsta. Zaključeno je da je ograničenje Zn potrebno da bi Cd povećao stopu rasta kultura. Za sve ispitane vrste, utjecaj Cd na njihov rast ovisi o koncentraciji Zn kao i Cd (LEE i MOREL, 1995).

## 5. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

### 5.1. Problematika otpada u Jadranskom moru

RUNKO LUTTENBERGER (2018) u svom radu navodi da je morski otpad većinom rezultat nepravilnog gospodarenja otpadom na kopnu, te da su velike količine otpada koje možemo vidjeti na Jadranskoj obali znak da treba uvesti bolji sustav gospodarenja otpadom čije konačno odredište neće biti more.

Projekt „Sustav gospodarenja napuštenom ribolovnom opremom u Jadranskoj regiji“ (DeFishGear) proveden je 2016. godine od strane multidisciplinarnog tima koji je uključivao istraživačke institute, nacionalne i lokalne vlasti i nevladine udruge iz svih zemalja Jadransko-Jonske regije. Cilj projekta bila je procjena stanja otpada iz mora u Jadranu, od onog na plažama i na površini mora do onog na morskom dnu. Rezultati su pokazali da su od istraživanih plaža najonečišćenije bile one u Hrvatskoj. Najveća prosječna gustoća otpada zabilježena je na plaži Zaglav, na otoku Visu, a najveća prosječna zastupljenost otpada zabilježena je u obalnim vodama Hvarskog akvatorija. Morsko dno Jadranskog mora 2 – 5 puta više je onečišćeno od drugih istraživanih mora, pri čemu je Hrvatska jedna od najugroženijih zemalja.

Postotak recikliranja otpada (uključujući i kompostiranje) u Hrvatskoj je nizak, 2014. godine iznosio je 17 %, dok je EU prosjek za 2014. godinu iznosio 44%. Veliki problem u Hrvatskoj, kako navodi RUNKO LUTTENBERGER (2018), predstavljaju i ilegalna odlagališta otpada. Problemi zbog koji Hrvatska zakazuje u odnosu na ciljeve Europske Unije su neoptimalno planiranje gospodarenja otpadom, nedovoljni poticaji za gospodarenje otpadom prema vrstama otpada, kao i nedostatak koordinacije između različitih upravnih razina. Bioraznolikost Sredozemnog mora ugrožena je onečišćenjem iz kopnenih izvora, a kako je more neprocjenjiv izvor koji Hrvatska ima, zaslužuje bolji pristup i više truda pri zaštiti mora.

Nacrt plana gospodarenja otpadom za razdoblje 2016. – 2022. godine obuhvaća i pitanje morskog otpada. Procjenjuje se da oko 80 % morskog otpada dolazi iz kopnenih izvora i aktivnosti s kopna, a oko 20 % otpada u moru završava kao rezultat neodgovornog pomorskog prometa i ribarstva, stoga prilikom utvrđivanja sustava gospodarenja posebnim kategorijama otpada posebnu pažnju treba obratiti na to da se spriječi završavanje otpada u moru. Svrha sustava gospodarenja morskim otpadom je sprječavanje odbacivanja otpada u morski okoliš, te uklanjanje što veće količine već postojećeg morskog otpada koji se nalazi u morskom okolišu i obalnom području na način da se koriste metode koje su prihvatljive za okoliš (RUNKO LUTTENBERGER, 2018).



## 5.2. Plastični otpad pronađen u sedimentu zaštićenog područja Parka prirode Telašćica

BLAŠKOVIĆ i sur. (2016) u svom radu izvješćuju o količini otpada (makro-, mezo- i mikroplastike) u sedimentu koji je prikupljen s različitih područja unutar Parka prirode Telašćica. Sediment je prikupljen s 10 lokacija unutar Parka prirode Telašćica koje su prikazane na slici 6. Prikupljena su tri uzorka površinskog sedimenta sa svake lokacije, u radijusu od jednog metra i dubine mora od 3 do 15 metara.



Slika 6. Područje istraživanja s označenim lokacijama uzorkovanja (BLAŠKOVIĆ i sur., 2016).

Sve plastične čestice podijeljene su u 8 kategorija prema obliku, 12 kategorija prema boji i 5 kategorija prema dimenziji. Po uzorku je zabilježeno prosječno 29 plastičnih čestica, najviše iz uvale Mir, a najmanje iz Vele Proverse. Najzastupljenije su bile čestice mikroplastike (88,71 %), zatim mezoplastike (11,29 %), a čestice makroplastike nisu uočene. Najviše plastičnih čestica činile su niti (90,07 %), zatim folije (7,45 %), a ostatak od 2,48 % činili su peleti, granule, pjene i nekategorizirane plastične čestice. S obzirom na boje plastičnih čestica, najviše je bilo prozirnih (25,13 %), bijelih (22,25 %) i crnih (15,30 %) čestica. Plastične čestice veličine od 4 do 5 mm nisu uočene, a udio čestica veličine od 2 do 4 mm je 1,17 %, te su one uočene samo na lokaciji Farfarikulac. Udio plastičnih čestica veličine od 1 do 2 mm iznosi 11,24 %, a najveći udio plastičnih čestica, koji iznosi 88,59 %, veličine je od 0,063 do 1 mm. U sedimentu 72,6 % čini pijesak, 14,7 % prah, te 12,7 % šljunak, no nije određena korelacija između količine plastičnih čestica i veličine zrna sedimenta, kao ni dubine uzorkovanja.

Uvale Lojišće i Lučice smještene su na jugozapadnoj strani otoka, gdje obalu čine klifovi koji gledaju prema otvorenom moru. U uvali Lučice onečišćenost plastikom bila je mala, dok su u uvali Lojišće 92,0 % određenih plastičnih čestica činile niti, zatim folije (6,0 %) i drugi plastični materijali (2,0 %). Postotak niti u uvali Lojišće najveći je u odnosu ostale ispitivane

lokacije, što ukazuje na to da iako nema lokalnih izvora onečišćenja, ne smije se pretpostaviti da onečišćenje neće biti prisutno.

Prema BLAŠKOVIĆ i sur. (2016) onečišćenje sedimenta mikroplastikom u Hrvatskoj srednje je do visoko, u usporedbi s onečišćenjem na Malti je slično, a manje je od onečišćenja u Veneciji. Makroplastika nije uočena tijekom ovog istraživanja, no u manjoj količini uočena je u južnom Tirenskom moru.

### 5.3. Mikroplastika u marinskom sedimentu Pianosa otoka (Jadransko more)

MISTRI i sur. (2015) proveli su istraživanje o prisutnosti plastike u sedimentu prikupljenom na području oko otoka Pianosa koji se nalazi 20 nm od talijanske obale u južnom dijelu Jadranskog mora, koje je prema zastupljenosti plastičnog otpada na morskom dnu među najvišima u Europi, nakon SI dijela Sredozemnog i Keltskog mora.

Za istraživanje je prikupljeno 20 uzoraka sedimenta s dubina mora od 119 do 142 metara. Sa svake lokacije prikupljena su 2 uzorka, s međusobne udaljenosti od otprilike 200 metara. Plastične čestice podijeljene su u tri grupe prema veličini, mikro (1 – 5 mm), mezo (5 – 20 mm) i makro (> 20 mm), te prema obliku (niti, folije i fragmenti). Sediment morskog dna karakteriziran je česticama u rasponu od šljunka (promjera između 4 i 2 mm) do gline (promjera < 0,004 mm) prema Wentworthovoj ljestvici. Udio sitnijeg sedimenta (mulja) uvijek je bio dominantan. Svi uzorci sedimenta sadržavali su plastične čestice. Prosječna zastupljenost bila je 5,9 čestica po 0,1 m<sup>2</sup>, a prosječna težina 0,109 g po 0,1 m<sup>2</sup>. Uzorci su sadržavali niti, folije i fragmente u rasponu boja (najčešće zelene i plave), što upućuje na raznoliko podrijetlo čestica. Udio čestica mikroplastike u analiziranim uzorcima iznosi 64,4 %, mezoplastike 33,1 %, te makroplastike 2,5 %. S obzirom na oblik čestica, najčešća kategorija bile su niti (66 %), zatim fragmenti (17 %) i folije (17 %). Sva plastika koja je pronađena u uzorcima bila je sekundarna, što znači da je nastala razgradnjom i fragmentacijom većih plastičnih komada, no nije bilo moguće odrediti točan izvor plastičnih čestica. Zbog udaljenosti od obale, pretpostavlja se da su glavni izvori plastike ribarski, trgovački i rekreacijski brodovi.

Analizom na FTIR spektroskopu najviše plastičnih čestica prema sastavu definirano je kao najlon (53,2 %), dok je s obzirom na masu polietilen (61,4 %) bio najzastupljeniji tip polimera. Čestica polipropilenskog sastava bilo je 19,7 % prema masi (3 % s obzirom na broj). Ti polimeri najčešće se koriste pri proizvodnji jednokratne plastične ambalaže koja se nakon

jedne upotrebe baca. Najlon, čijeg su sastava najčešće bile niti u ovom istraživanju, polimer je koji se koristi pri proizvodnji užadi i opreme za ribolov (MISTRI i sur, 2018).

#### **5.4. Plutajući plastični otpad u Jadranskom moru (Sredozemno more): Od makro do mikro veličina**

ZERI i sur. (2018) u svom radu navode rezultate istraživanja provedenog tijekom 2014. i 2015. godine na području pet morskih zaljeva, gdje se nalaze velike luke kao i turistička središta, to su Venecijanski zaljev (Italija), Tršćanski zaljev (Slovensko more), Kaštelanski zaljev (Hrvatska) i Kotorski zaljev (Crna Gora). Područje istraživanja također su bili sjeverni dio delte rijeke Po i Cesenatico, područje srednjeg Jadrana, ušće rijeke Neretve, područje južnog Jadrana u blizini tjesnaca Otranto, Krfski zaljev i ušće rijeke Kalamas (Grčka) na granici Jadranskog i Jonskog mora. U Venecijanskom i Kotorском zaljevu podaci su prikupljeni samo za makroplastiku, dok su na ušću rijeke Neretve, Corfu zaljevu i južnom dijelu Jadrana podaci prikupljeni samo za mikroplastiku. Područja uzorkovanja udaljena su od obale od 100 metara do 35 kilometara. Plastični otpad podijeljen je u šest kategorija prema veličini: 2,5 – 5 cm, 5 – 10 cm, 10 – 20 cm, 20 – 30 cm, 30 – 50 cm i > 50 cm.

Od ukupno prikupljenog otpada plastični otpad činio je 91,4 %. Plutajuća makroplastika u rasponu je od 0 do 4480 čestica/km<sup>2</sup> (srednja vrijednost: 99 čestica/km<sup>2</sup>), a uspoređujući područje priobalja (< 4 km) i otvorenog mora (> 4 km), makroplastika je više prikupljena u otvorenom moru. Velike količine makroplastike uočene su u otvorenom moru Hrvatske (1834 čestice/km<sup>2</sup>) i Venecije (4480 čestice/km<sup>2</sup>).

Najzastupljenije su plastične vrećice (29 %), zatim slijede plastični komadi (22 %) i folije (15 %). Kašete za ribu od ekstrudiranog polistirena zauzimaju 13 %, a ostale kategorije su poklopci/pakiranja (8,8 %), ostali plastični predmeti (6,5 %), polistirenski predmeti (4,3 %) i plastične boce (1,4 %). Polistirenske kašete za ribu te ribarske mreže pronađene su samo u području otvorenog mora, dok su sanduci i spremnici pronađeni samo u priobalnom području.

Čestice mikroplastike uočene su u svim istraživanim područjima, osim u jednom uzorku izvađenom iz srednjeg Jadrana u listopadu 2014. godine. Ukupno je pronađeno 22 245 čestica mikroplastike, a koncentracija čestica iznosila je  $217 \pm 575$  g/km<sup>2</sup>. Najviše je bilo fragmenata (77 %), zatim folija (9 %) i niti (7 %), dok su ostale čestice činile manje od 3 %. Prema veličini 34 % čestica bilo je u rasponu 330 μm – 1 mm, 64 % u rasponu 1 – 5 mm i samo 2 % čestica bilo je veće od 2 mm. ATR-FTIR spektroskopijom određen je polimerni sastav čestica prema

kojem je najviše čestica polietilenskog (PE) sastava, a zatim polipropilenskog (PP) sastava. Čestice sastava ekstrudiranog polistirena (EPS) nalaze se na trećem mjestu, slijede čestice najlonskog, polimidskog (PA) i poliakrilonitrilnog (PAN) sastava kojih je bilo te čestice poliesterskog (PES) sastava. Čestica polietilen tereftalatskog sastava (PET) bilo je 1 %, poli (vinil-kloridnog) (PVC) sastava bilo je 0,2 % čestica, a celulozno acetatnog 0,1 %. Pet vrsta polimera definirano je u 0,4 % čestica, to su etilen vinil acetat (EVA), polivinil siloksan (PVS), polivinil acetat (PVA) i poli4metil1pentan. Sastav od oko 5 % analiziranih čestica nije odgovarao sintetičkim polimerima, te je 2,8 % čestica bilo od prirodnih materijala. Voštanih materijala, identificiranih kao karnauba vosak i kalcijev stearat činili su 2,1 %.

Navedeni rezultati upućuju na to da je količina mikroplastike značajna na području Jadranskog mora. Zbog male veličine čestica teško je spriječiti njihov ulazak u mora, a također je otežano njihovo uklanjanje u značajnim količinama. S obzirom na polimerni sastav čestica, najzastupljeniji polimeri su polietilen (PE) i polipropilen (PP). Jedna od pogrešnih predodžbi vezana je uz korištenje oksorazgradive plastike kao ekološki prihvatljivije opcije u odnosu na tradicionalnu plastiku, no takva plastika razgrađuje se na manje fragmente i tako postaje mikroplastika malih dimenzija koja isto tako onečišćuje okoliš (ZERI i sur., 2018).

### **5.5. Plastični otpad u Sredozemnom moru: Vrste, pojava i rasprostranjenost duž Jadranske obale**

MUNARI i sur. (2017) opisali su rezultate istraživanja plastičnih čestica pronađenih u sedimentima s pet plaža duž talijanske obale kako bi se procijenila njihova pojava i rasprostranjenost na sjevernom dijelu Jadranskog mora. U sjeverozapadnom dijelu Jadranske obale veliki broj rijeka ulijeva se u more, od kojih je najvažnija rijeka Po, a slijedi je rijeka Adige. Uzorci sedimenta prikupljeni su s pet plaža koji su pod različitim utjecajima rijeka. Razmatrano područje pod utjecajem je intenzivnog morskog prometa od ribarskih, rekreacijskih i trgovačkih brodova. Također je i područje intenzivne akvakulture, gdje se uzgajaju dagnje i druge školjke. Nekoliko kilometara u unutrašnjosti nalaze se tri važna petrokemijska industrijska parka: Forto Marghera, Ferrara i Ravenna.

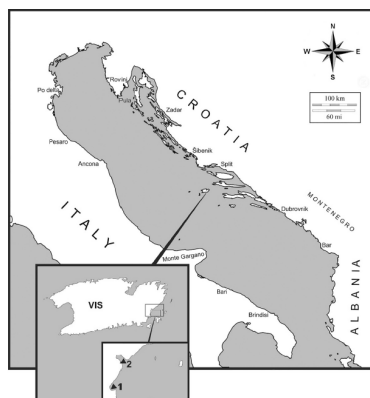
U svibnju 2015. godine prikupljeni su uzorci s pet plaža, te su sa svake plaže prikupljena dva uzorka s međusobne udaljenosti od 200 metara. Uzorci su prikupljeni duž 10 metara obale, s područja posljednje oseke, jer je to zona u kojoj se pretežito nakuplja plastika. Na svakom mjestu prikupljeno je prvih pet cm pijeska koji su zatim analizirani. Uočene plastične čestice

razrstane su u četiri kategorije prema veličini: mikro ( $\leq 5$  mm), mezo (5 – 20 mm), makro (20 – 100 mm) i mega ( $> 100$  mm) i u četiri kategorije prema obliku (niti, folije, fragmenti i peleti).

Svi uzorci prikupljenog sedimenta s plaža sadržavali su plastiku. Ukupno je zabilježeno 1345 plastičnih čestica (mase 13,49 g) iz 30 uzoraka sedimenta. Najviše, kao i najveća masa plastičnih čestica uočena je na plaži Volano, 21,6 čestica/kg i 0,28 g/kg. Dok je najmanje plastičnih čestica i najmanja njihova masa zabilježena na plaži Bellocchio 5,99 čestica/kg i 0,01 g/kg. S obzirom na veličinu čestica, mikroplastike je bilo 61 % od ukupnog broja, mikro i mezo plastike zajedno 89,9 %, a većih čestica, makro i mega plastike oko 10,1 %. Polimerni sastav određen je FT-IR spektroskopijom, te je većina čestica poliolefinskog sastava. Na svim plažama najviše plastičnih čestica bilo je polietilenskog sastava, osim na plaži Bevano gdje je najviše čestica bilo polipropilenskog sastava. S obzirom na oblik čestica, najviše je bilo fragmenata (60,6 %), folija (23,6 %) i niti (10,3 %), a peleta je bilo 5,6 %. Plaže Volano i Rosolina izložene su brzim riječnim tokovima rijeka Adige (plaža Rosolina) i Po (plaža Volano), dok su plaže Bellocchio (rijeka Reno), Casalborgetti (rijeka Lamone) i Bevano (rijeke Fiumi Uniti i Bevano) izložene sporijim riječnim tokovima. Na plažama Rosolina i Volano zabilježeno je najviše čestica mikroplastike, što se može povezati s brzim tokovima rijeka kojima su navedene plaže izložene, zato što brži tok rijeka može dovesti do nakupljanja veće količine plastike (MUNARI i sur., 2017).

### **5.6. Razine metala u tragovima na česticama mikroplastike u sedimentima plaža na otoku Visu (Jadransko more)**

MARŠIĆ-LUČIĆ i sur. (2016) u proljeće i jesen 2016. godine proveli su istraživanje s ciljem utvrđivanja razine metala u tragovima (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn) u plastičnim peletima prikupljenim s dvije pješćane plaže na otoku Visu. Otok Vis smješten je u središnjem dijelu istočne Jadranske obale, a dvije spomenute pješćane plaže, Milna i Zaglav nalaze se na jugoistočnom dijelu otoka (slika 7).



Slika 7. Lokacije uzorkovanja, plaže Zaglav (1) i Milna (2) na otoku Visu, središnji dio Jadranskog mora (MARŠIĆ-LUČIĆ i sur., 2016).

Obje plaže izložene su vjetrovima i valovima, a time i donošenju plastičnog otpada na njihovu obalu. Plaža Milna pješčana je plaža koja se prostire na oko 30 metara duljine i oko 3 – 4 metra širine. Plaža Zaglav pretežito je pješčana plaža, s česticama pijeska koje postupno prelaze u čestice šljunka i većih komada stijena iznad plimne zone. Plaža je dugačka oko 60 metara i široka oko 7 metara. Obje plaže nisu pod velikim utjecajem antropogenog onečišćenja, koji uglavnom proizlazi od turističkih aktivnosti, a drugih većih izvora onečišćenja na otoku nema.

Uzorci za istraživanje prikupljeni su s tri lokacije na plaži Zaglav (međusobno udaljene 20 m), iz sjevernog, središnjeg i južnog dijela plaže. Sjeverni dio plaže je pretežito pješčan i u potpunosti izložen djelovanju valova i morskih struja. Središnji dio plaže je djelomično prekriven pijeskom i relativno zaklonjen od valova, a južni dio plaže je uglavnom zaštićen. Zbog njene male površine, uzorak s plaže Milna prikupljen je samo na jednoj lokaciji, u središnjem dijelu plaže. Na svakoj od lokacija uzorak je prikupljen žlicom od nehrđajućeg čelika površine  $30 \times 15 \text{ cm}^2$ , do dubine od približno 5 – 7 cm. Tijekom istraživanja, s obje plaže su u ukupnom volumenu sedimenta od 3965 ml prikupljena 92 plastična peleta. Koncentracija peleta u sedimentu bila je od 6 do 36 peleta/ $\text{dm}^3$  mokrog sedimenta. Peleti su varirali boji (uglavnom su bili bijele, žute i smeđe boje), obliku i veličini. Najviše peleta bilo je ovalnog oblika, promjera 2 – 7 mm. Srednja vrijednost težine peleta bila je 17 – 31 mg. Autori navode da je teško odrediti podrijetlo plastičnih peleta zato što oni mogu biti transportirani morskim strujama na velikim udaljenostima od svojih izvora, a s obzirom na to da u blizini istraženih plaža nema izvora onečišćenja pretpostavlja se da one potječu iz udaljenih izvora iz Hrvatske, kao i Albanije i Grčke.

Najviše plastičnih peleta pronađeno je na lokaciji Z1 koja se nalazi na sjevernom dijelu plaže Zaglav koji je u potpunosti izložen djelovanju valova i morskih struja, te je stoga i najvjerojatnije da će se morski otpad nakupljati na tom dijelu plaže. Sezonske razlike u koncentraciji peleta najvjerojatnije su vezane uz različite režime vjetrova u Jadranskom moru. U razdoblju od listopada do svibnja plaže su izložene puhanju juga (topli jugoistočni vjetar) što je rezultiralo taloženjem većih količina plastičnog otpada na obali. Za razdoblje od lipnja do rujna karakterističan je vjetar maestral (sjeverozapadni vjetar) zbog kojeg se plastični otpad vjerojatno nije toliko nakupljao na obali, što objašnjava niže koncentracije peleta pronađenih na plaži Zaglav za vrijeme jesenskog uzorkovanja.

Analiza metala u tragovima provedena je atomskim apsorpcijskim spektrometrom (Analyst 800, Perkin-Elmer, Shelton, CT, USA), koristeći tehnike grafitne peći (Cd, Cu, Pb, Cr, Ni, Mn i Zn) ili plamena (Fe). Metali su otopljeni s plastičnih peleta koristeći HCl (37%, Trace metal Grade, Fisher Chemical, Leicestershire, UK) i HNO<sub>3</sub> (65%, Trace metal Grade, Fisher Chemical, Leicestershire, UK). U tablici 2. prikazani su rezultati analize metala u tragovima s plastičnih peleta, koji pokazuju da maseni udio analiziranih metala varira ovisno o lokaciji uzorkovanja.

Tablica 2. Maseni udio metala u tragovima s plastičnih peleta u sedimentu prikupljenom s plaža Zaglav (Z 1, Z 2, Z 3 – jesen, Z 5, Z 6, Z 7 – proljeće) i Milna (M 1) (MARŠIĆ-LUČIĆ i sur., 2016).

Lokacija	Cd (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)
Z 1	0,005	0,21	0,61	88,5	2,56	0,27	0,75	2,65
Z 2	0,003	0,03	0,10	24,2	0,26	0,12	0,05	1,97
Z 3	0,003	0,06	0,14	24,4	0,53	0,09	0,04	2,45
M 1	0,001	0,3	0,28	18,2	0,23	0,18	0,06	1,93
Z 5	0,002	0,06	0,14	28,1	0,42	0,07	0,07	3,61
Z 6	0,004	0,04	0,08	19,5	0,19	0,04	0,04	0,6
Z 7	0,002	0,74	0,11	79,3	8,25	0,17	0,85	1,38
Min	0,001	0,03	0,08	18,2	0,19	0,04	0,04	0,6
Max	0,005	0,74	0,61	88,5	8,25	0,27	0,85	3,61
Mean	0,003	0,21	0,21	40,3	1,78	0,14	0,26	2,08
SD	0,001	0,26	0,19	30,1	2,98	0,08	0,37	0,96

Te su varijacije vjerojatno posljedica vremena tijekom kojeg se čestica nalazila u moru, vremenskih prilika i površinske erozije, razlike u površini peleta i stupnju degradacije. Analizirani metali mogli su biti prisutni u plastičnim peletima od same njihove proizvodnje zbog upotrebe u raznim proizvodnim procesima ili su pak adsorbirani iz okolne vode na površinu peleta. Stoga se plastični peleti mogu uzeti u obzir kao izvor metala zbog potencijalnog ispiranja metala u vodeni stupac, dok metali koji su adsorbirani na njihovu površinu predstavljaju rizik za morske životinje, nakon ulaska u njihov hranidbeni lanac. Srednje koncentracije metala analiziranih iz plastičnih peleta bile su znatno više od koncentracija metala pronađenih u vodenom stupcu obalnog pojasa otoka Visa. Srednje koncentracije metala u

tragovima (ng/l) zabilježenih u vodenom stupcu bile su: 8,50 (Cd), 338 (Cu), 423 (Ni), 182 (Pb) i 722 (Zn). Iz toga se može zaključiti da su srednje koncentracije Cd, Cu i Ni u analiziranim plastičnim peletima veće za otprilike dva reda veličine u odnosu na srednje koncentracije istih metala u morskoj vodi, dok su srednje koncentracije Pb i Zn bile veće za otprilike tri reda veličine. Provedena je ukupna kemijska analiza površinskih sedimenata, a srednji maseni udjeli metala u tragovima ( $\mu\text{g/g}$ ) koji su zabilježeni s površinskih sedimenata obalnog područja otoka Visa su: 0,075 (Cd), 17,2 (Cr), 5,13 (Cu), 1888 (Fe), 76,3 (Mn), 10,9 (Ni), 7,45 (Pb) i 42,6 (Zn). Prema tome su srednje koncentracije Cd, Cu, Pb i Zn u površinskim sedimentima približno dvostruko ili trostruko veće od istih metala koji su analizirani s površina plastičnih peleta. Srednje koncentracije Mn i Fe u površinskim sedimentima istraživanog područja četiri do pet puta su veće u usporedbi s razinama tih metala adsorbiranih na površinama plastičnih peleta. Srednje koncentracije Cr i Ni u površinskim sedimentima osam puta su veće u usporedbi s razinama tih metala adsorbiranih na površinama plastičnih peleta.

Adsorpcija metalnih iona na površine plastičnih čestica ovisi o fizičkim i kemijskim svojstvima plastičnih materijala. Jednom kada plastične čestice uđu u morski okoliš, njihova svojstva se mijenjaju kao posljedica fotooksidacije i abrazije plastičnog materijala. Istraživanje koje su objavili HOLMES i sur. (2012) pokazalo je da plastični peleti koji se nalaze na plaži, odnosno već su ušli u morski okoliš adsorbiraju za jedan red veličine više metala u odnosu na plastične pelete koji još nisu ušli u morski okoliš.



## 6. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

Uzorkovanje i istraživanje sedimenta plaže i plastičnih čestica nanešenih na plažu u uvali Stupica Mala obavljeno je u sklopu HRZZ projekta Međudjelovanje morskog (mikro)plastičnog otpada i metala zagađivala: mogući put od morskog okoliša do čovjeka (METALPATH).

### 6.1. Uzorkovanje

Uzorci sedimenta za izradu ovog diplomskog rada prikupljeni su na plaži u uvali Stupica Mala na otoku Žirju u lipnju 2020. godine (slika 8). Uzorci su prikupljeni lopatom od nehrđajućeg čelika nakon čega su sušeni na zraku do konstantne težine. Prikupljena su tri površinska uzorka s dubine od 0 do 3 cm. Uzorci A i B prikupljeni su u plimnoj zoni (gornja i donja) koja se nalazi između najniže razine oseke i najviše razine plime, a treći uzorak, C uzorak je morski.



Slika 8. Uvala Stupica Mala na otoku Žirju.

Plastične čestice koje su analizirane u sklopu ovog diplomskog rada prikupljene su u lipnju 2020. godine sa suhog dijela plaže u uvali Stupica Mala na otoku Žirju.

Prikupljeni materijal s plaže u uvali Stupica Mala podijeljen je na četiri frakcije: materijal veći od 4 mm, materijal veličine od 4 do 2 mm, materijal veličine od 2 do 1 mm i materijal veličine od 1 do 0,250 mm. Materijal iz svake od najveće tri frakcije nasumično je podijeljen na četiri dijela, te je zatim odvojena jedna četvrtina materijala svake frakcije, koja je izvagana i iz nje su izdvojene plastične čestice (slika 9). Četvrta frakcija najmanje veličine, od 1 do 0,250

mm, zbog male količine uzorka nasumično je podijeljena na dva otprilike jednaka dijela, te je jedan dio izvagan i iz njega su također izdvojene plastične čestice. Mase jedne četvrtine svake frakcije, odnosno jedne polovine frakcije 1 – 0,250 mm, masa plastičnih čestica iz jedne četvrtine, odnosno jedne polovine materijala i maseni udjeli plastičnih čestica u jednoj četvrtini, odnosno jednoj polovini materijala prikazane su u tablici 3.



Slika 9. Podjela materijala većeg od 4 mm na četiri dijela i izdvajanje plastičnih čestica iz jednog dijela.

Tablica 3. Prikaz masa izvaganog materijala iz četiri frakcije s masenim udjelima plastičnih čestica u izdvojenom materijalu.

Otok Žirje - uvala Stupica Mala (0 - 20 cm)			
veličina čestica	m (¼ materijala)	m (plastičnih čestica u ¼ materijala)	w (plastičnih čestica u ¼ materijala)
> 4 mm	31,64 g	14,86 g	46,97 %
4 - 2 mm	20,36 g	8,97 g	44,06 %
2 - 1 mm	5,10 g	0,83 g	16,27 %
	m (½ materijala)	m (plastičnih čestica u ½ materijala)	w (plastičnih čestica u ½ materijala)
1 - 0,250 mm	3,26 g	0,55 g	16,87 %
ukupno	60,36 g	25,21 g	41,77%

Nakon ručnog izdvajanja, plastične čestice iz frakcije veće od 4 mm analizirane su infracrvenom spektroskopijskom metodom s Furierovom transformacijom (FT-IR) na uređaju Tensor 27. Svakoj plastičnoj čestici dodijeljena je oznaka (0 – 5.18), ovisno o danu kada je analizirana koja čestica. Čestice koje su analizirane prvog dana navedene su pod oznakama uzoraka 0 – 32, česticama analiziranim drugog dana pridružene su oznake 2.0 – 2.31, česticama analiziranim trećeg dana pridružene su oznake 3.0 – 3.5, a uzorci analizirani četvrtog dana označeni su oznakama 4.0, 4.1 te 5.0 – 5.18.

## 6.2. Granulometrijska analiza sedimenta

Kako bi se odredio granulometrijski sastav sedimenta za čestice veće od 0,063 mm korištena je metoda mokrog sijanja, a za čestice manje od 0,063 korišten je sedigraf. Početna masa uzorka A (gornja plimna zona) bila je 201,87 g, uzorka B (donja plimna zona) 201,58 g, a uzorka C

(morski) 201,71 g. Navedeni sediment razmuljen je u destiliranoj vodi i prosijan kroz standardna Retsch ASTM sita od nehrđajućeg čelika uz pomoć tresilice Fritch Analysette i destilirane vode (slika 10), te je taj postupak ponovljen za svaki od tri navedena uzorka. Sita su postavljena redom jedno ispod drugoga, a svako sljedeće sito imalo je manju veličinu otvora od prethodnog. Sita imaju otvore veličina, od najvećeg prema najmanjem: 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm te 0,063 mm. Uzorak poznate mase koji je razmuljen u destiliranoj vodi usipa se na prvo sito, koje ima najveću veličinu otvora. Sva sita zajedno vibriraju oko minute nakon čega se pomoću štrcaljke s destiliranom vodom uzorak sedimenta dalje prosijava kroz svako sito. Zrna koja se nalaze u rasponu između dviju različitih veličina promjera otvora na situ nazivaju se frakcijom. Frakcije koje su ostale na svakom pojedinom situ osušene su, izvagane i pohranjene u papirnate vrećice, a frakcija svakog od uzoraka koja je prošla kroz sito koje ima otvore promjera 0,063 mm ostavljena je u tegli da se istaloži.



Slika 10. Standardna Retsch ASTM sita na Fritchs Analysette tresilici, Geološko-paleontološki zavod PMF-a.

Nakon što su čestice manje od 0,063 mm istaložene u teglama, sljedeći korak je dekantiranje. Kako bi u tegli omjer vode i sedimenta bio otprilike 1:1, višak vode pažljivo je uklonjen iz tegle. Nakon odvajanja viška vode, uzorak je dobro pomiješan s preostalom vodom u tegli i podvrgnut daljnoj analizi sedigrafom (slika 11). Podaci dobiveni sijanjem spojeni su s podacima dobivenim analizom frakcije  $< 0,063$  mm na sedigrafu.



Slika 11. SediGraph 5100, Geološko-paleontološki zavod PMF-a.

GRADISTAT Version 6.0 (BLOTT i PYE, 2001) je računalni program pomoću kojeg se klasificira sediment. Podaci dobiveni mokrim sijanjem i sedigrafom upisani su u GRADISTAT Version 6.0, a dobiveni su podaci o količini pojedine frakcije u uzorku, prosječnoj veličini zrna, srednjoj veličini zrna, sortiranosti uzorka, asimetričnosti raspodjele i zaoštrenosti krivulje.

Kumulativna granulometrijska krivulja prikazuje cjelokupni sastav i raspored čestica, iz nje se mogu direktno očitati udjeli pojedinih frakcija, a također se mogu očitati ili izračunati granulometrijski parametri. Prema FOLK I WARD (1957) opisane su formule i kategorije granulometrijskih parametara. Granulometrijski parametri srednja veličina čestica (eng. *median*) i prosječna veličina čestica (eng. *mean*) izraženi su u  $\mu\text{m}$ . Srednja veličina čestica je veličina čestica koja se nalazi na 50 % kumulativne granulometrijske krivulje. Prosječna veličina čestica je aritmetički izračunata prosječna veličina čestica prema formuli na kumulativnoj krivulji gdje je promjer čestica izražen u  $\phi$ :

$$M_z = \frac{\phi_{16} + \phi_{50} + \phi_{84}}{3}$$

a na kumulativnoj krivulji gdje je promjer čestica izražen u  $\mu\text{m}$  formula glasi:

$$M_z = \frac{P_{25} + P_{75}}{2}$$

Koeficijent sortiranosti (eng. *sorting*) je pokazatelj distribucije veličine čestica, a računa se prema formuli:

$$S_o = \frac{\phi_{84} - \phi_{16}}{4} + \frac{\phi_{95} - \phi_5}{6,6}$$

Kategorije sortiranosti sedimenta:

- < 0,35 vrlo dobro sortirano
- 0,35 – 0,50 dobro sortirano
- 0,50 – 0,70 umjereno dobro sortirano
- 0,70 – 1,00 umjereno sortirano
- 1,00 – 2,00 loše sortirano
- 2,00 – 4,00 vrlo loše sortirano
- > 4,00 izrazito loše sortirano

Asimetričnost raspodjele (eng. *skewness*) pokazatelj je simetričnosti distribucije čestica, može biti pozitivna ili negativna. Ukoliko su vrijednosti pozitivne one pokazuju da prevladava krupnija frakcija, a ukoliko su vrijednosti negativne pokazuju da prevladava sitnija frakcija. Računa se prema formuli:

$$Sk = \frac{\varphi_{16} + \varphi_{84} - 2\varphi_{50}}{2(\varphi_{84} - \varphi_{16})} + \frac{\varphi_{5} + \varphi_{95} - 2\varphi_{50}}{2(\varphi_{95} - \varphi_{5})}$$

Kategorije asimetričnosti krivulje:

- 1,00 do -0,30 vrlo negativno zakošena krivulja
- 0,30 do -0,10 negativno zakošena krivulja
- 0,10 do 0,10 gotovo simetrična krivulja
- 0,10 do 0,29 pozitivno zakošena krivulja
- 0,30 do 1,00 vrlo pozitivno zakošena krivulja

Zaoštrenost krivulje (eng. *kurtosis*) odnosi se na raspršenost raspodjele. Ukoliko je krivulja zaoštrena, materijal je raspoređen oko jedne veličine zrna, a ukoliko je krivulja zaravnjena prisutno je više granulometrijskih frakcija. Računa se prema formuli:

$$K_G = \frac{(\varphi_{95} - \varphi_{5})}{2.44(\varphi_{75} - \varphi_{25})}$$

Kategorije zaoštrenosti krivulje:

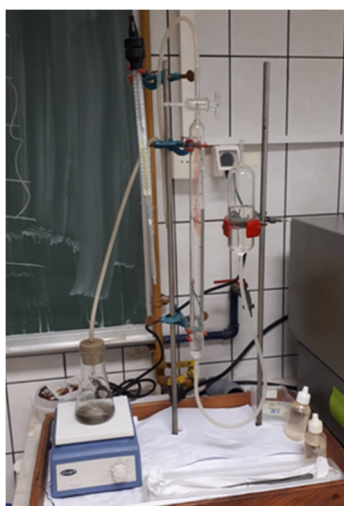
- < 0,67 vrlo zaravnjena krivulja
- 0,67 – 0,90 zaravnjena krivulja
- 0,90 – 1,11 srednje zaoštrena krivulja
- 1,11 – 1,50 zaoštrena krivulja
- 1,50 – 3,00 vrlo zaoštrena krivulja

> 3,00 izuzetno zaoštrena krivulja

Prema Folkovoj klasifikaciji (FOLK, 1954) određen je tip sedimenta, a rezultati su prikazani u tablicama, pomoću trokomponentnih dijagrama šljunak-pijesak-mulj i kumulativnih krivulja.

### 6.3. Određivanje udjela karbonata

Kalcimetrija je metoda kojom se mjeri udio karbonatne komponente u sedimentu, a temelji se na određivanju volumnog udjela ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) koji nastaje pri otapanju karbonatnog sedimenta s klorovodičnom kiselinom ( $\text{HCl}$ ). Za tu metodu koristi se Scheibler-ova aparatura za kalcimetriju prikazana na slici 12.



Slika 12. Scheibler-ova aparatura za kalcimetru, Mineraloško-petrografski zavod PMF-a.

Prije određivanja udjela karbonata u sedimentu izmjeren je laboratorijski standard kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ). Udio karbonatne komponente izmjeren je u uzorcima A, B i C prema frakcijama koje su određene metodom mokrog sijanja. Za ovu metodu krupnije frakcije 1 – 2 mm i 0,5 – 1 mm samljevene su u Retsch automatskom tarioniku RM 200, a ostale sitnije frakcije samljevene su u ručnom tarioniku. Za standard kao i za svaku frakciju, u maloj plastičnoj čašici izvagana su dva uzorka mase od 200 do 300 mg. Konačan rezultat udjela karbonatne komponente za svaki uzorak je srednja vrijednost mjerenja ta dva uzorka. Izvagana masa standarda kao i sedimenta stavljena je u tikvicu te je pomoću destilirane vode dodatno isprana sa stijenki plastične čašice, zatim je dodan mali magnet te 5 ml razrijeđene  $\text{HCl}$  (u omjeru 1:1) u maloj čašici pomoću pincete kako bi otopina  $\text{HCl}$ -a ostala u čašici i kako reakcija ne bi započela prije spajanja na Scheibler-ov kalcimetar. Pomoću magneta su se sediment, destilirana

voda i HCl miješali na Stuart UC151 Stirreru. Nakon dodavanja magneta tikvica je zatvorena gumenim čepom i na taj način je dobiven zatvoren sustav, uključena je miješalica na pet minuta i time je započela reakcija. Prilikom reakcije oslobođen je ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>) čiji volumen je izmjeren i očitano, te je zajedno s očitanim tlakom zraka i temperaturom u prostoriji (pomoću kojih očitamo F<sub>t,p</sub> faktor) uvršten u formulu prema kojoj se izračuna udio karbonatne komponente:

$$\% CaCO_3 = \frac{V(CO_2, ml) \cdot F_{t,p} \cdot 2,274 \cdot 100}{m (uzorka, mg)}$$

#### 6.4. Kvalitativna fazna analiza

Kvalitativna fazna analiza odnosi se na određivanje faznog sastava uzorka. Svaki kristalizirani materijal ima karakterističan rendgenogram praha na temelju kojeg se može prepoznati i definirati. Rendgenogram nepoznatog materijala uspoređuje se s rendgenogramima dobivenim snimanjem poznatih materijala (standarda) koji su pohranjeni u bazama podataka (TIBLJAŠ, 2006). Navedena metoda temelji se na činjenici da se rendgenske zrake raspršuju (difraktiraju) u interakciji s pravilnom strukturom, kao što je kristalna rešetka minerala čije se ravnine ponavljaju na udaljenostima koje odgovaraju valnoj duljini rendgenskih zraka, a prilikom čega ne dolazi do promjene valne duljine primarnog zračenja. Difrakcija je pojava tijekom koje se koherentno raspršeno rendgensko zračenje pojačava uslijed interferencije, te je ona rezultat raspršenja rendgenskih zraka na elektronima. Da bi na nekoj mrežnoj ravnini došlo do difrakcije moraju biti zadovoljeni određeni geometrijski uvjeti koji se mogu izraziti pomoću Braggovog zakona (TIBLJAŠ, 2006):

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

gdje je:

n – cijeli broj

λ – valna duljina zračenja

d<sub>hkl</sub> – međumrežni razmak hkl tipa mrežnih ravnina

θ – kut pod kojim zrake padaju na mrežnu ravninu

Za određivanje mineralnog sastava odabran je uzorak iz sedimenta A (gornja plimna zona) koji je samljeven u prah u Retsch automatskom tarioniku RM 200.

## 6.5. Određivanje udjela organske tvari u sedimentu

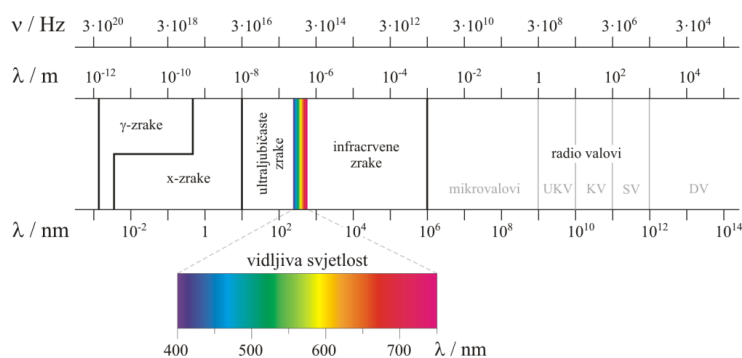
Organska tvar iz uzorka sedimenta A iz uvale Stupica Mala mjerena je u Laboratoriju za fiziku mora i kemiju vodenih sustava (LFKVS) Zavoda za istraživanje mora i okoliša, na Institutu Ruđer Bošković. Organska tvar (eng. *total organic matter*; TOC) analizirala se u osušenom i dobro homogeniziranom sedimentu prema vlastitoj akreditiranoj metodi (LFKVS-PS 5.4/4 Mjerenje TOC u sedimentu, Izdanje 3 od 27.7.2017.) visokotemperaturnom katalitičkom oksidacijom (HTOC) u modulu za krute uzorke SSM-5000A (Shimadzu, Japan) koji je spojen na TOC-VCPH analizator organskog ugljika (Shimadzu, Japan). Homogenizirani uzorak odvaže se u keramičku lađicu, zakiseli klorovodičnom kiselinom (2M HCl) i ostavi preko noći na temperaturi manjoj od 40°C kako bi se iz uzorka uklonio anorganski ugljik. Tako tretiran i osušeni uzorak spreman je za mjerenje. Uzorak se pomoću kombiniranog katalizatora (Pt/Si CoO) spaljuje na temperaturi od 900°C u visokotemperaturnoj oksidacijskoj komori u struji ekstra čistog zraka i kisika, te se nastali CO<sub>2</sub> određuje pomoću nedisperzivnog infracrvenog detektora (NDIR).

## 6.6. Infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom (FTIR)

### Spektroskopija

Spektroskopija je metoda koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i tvari, a temelji se na analizi apsorpcije i emisije elektromagnetskog zračenja. Daje informacije o građi i sastavu tvari stoga se koristi u mnogim granama prirodnih znanosti. Kao rezultat spektroskopijskog istraživanja dobiva se spektar (Internetski izvor 10). U početku je spektroskopija bila ograničena samo na vidljivi dio spektra, no danas je to područje puno šire. Valne duljine elektromagnetskih valova mogu se prikazati pomoću spektra elektromagnetskih zračenja koji je podijeljen na nekoliko područja, od  $\gamma$ -zračenja vrlo kratkih valnih duljina i velike energije do radiovalova valnih duljina i preko 1000 m (slika 13). Uski dio elektromagnetskog spektra koje ljudsko oko vidi naziva se vidljivo zračenje (Internetski izvor 11).





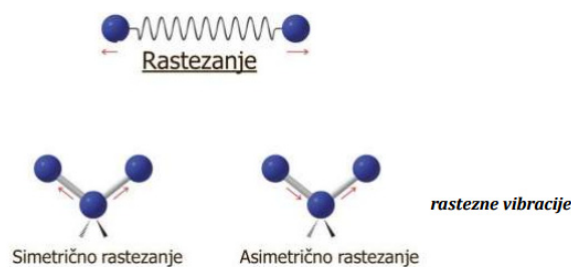
Slika 13. Spektar elektromagnetskih valova s istaknutim dijelom vidljive svjetlosti valne duljine od 400 do 750 nm (Internetski izvor 11).

### Infracrveno zračenje

Infracrveno zračenje (IR) je elektromagnetsko zračenje valnih duljina od 750 do 1000  $\mu\text{m}$ . To zračenje je nevidljivo za ljudsko oko, ali se može osjetiti kao osjećaj topline na koži. Područje infracrvenog zračenja dijeli se na tri dijela: blisko ( $1400\text{ cm}^{-1}$  –  $3600\text{ cm}^{-1}$ ), srednje ( $3600\text{ cm}^{-1}$  –  $200\text{ cm}^{-1}$ ) i daleko ( $200\text{ cm}^{-1}$  –  $20\text{ cm}^{-1}$ ). Elektronski prijelazi nižih energija događaju se u području bliskog infracrvenog zračenja, te neke promjene u vibracijskim, odnosno rotacijskim razinama molekula. U području srednjeg infracrvenog zračenja uglavnom dolazi do vibracijsko-rotacijskih promjena većine molekula, stoga je ono od posebne važnosti. Mnoge čiste promjene u rotacijskim razinama u molekuli mogu se opaziti u području dalekog infracrvenog zračenja, za razliku od bliskog i srednjeg područja gdje se promjene vibracijskih razina slažu na promjene u rotacijskim razinama (POPOVIĆ, 1999).

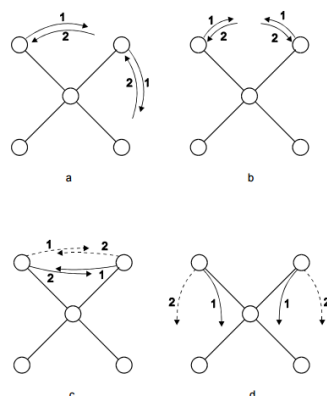
Infracrveni spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcije valne duljine. Apsorbirati će se samo ono svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli, odnosno da bi došlo do apsorpcije frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste. Jačina veze, masa atoma u vezi (uz istu jakost veze) i vrsta vibracije su faktori koji određuju apsorpcijski položaj (ŠKORIĆ, 2016).

Postoje dvije osnovne kategorije molekulskih vibracija, a to su vibracije istezanja i vibracije deformacije. Kod vibracija istezanja dolazi do promjena duljine veze, te one mogu biti simetrične ili asimetrične (slika 14). Kada se jedna jezgra približava, dok se druga istovremeno udaljava od centra masa događa se asimetrično istezanje, a vibracija prilikom koje se dvije jezgre u isto vrijeme približavaju jednoj točki ili se od nje udaljavaju naziva se simetričnim istezanjem (POPOVIĆ, 1999).



Slika 14. Slikovni prikaz simetrične i asimetrične vibracije istežanja (ŠKORIĆ, 2016).

Vibracije deformacije (savijanja) su gibanja jezgara kod molekula koje imaju najmanje tri atoma, te ona uzrokuju promjenu kuta između dviju veza koje vibriraju (slika 15). Ovisno o načinu gibanja dvije vanjske jezgre u odnosu na središnji atom u molekuli vibracije deformacije mogu biti njihanje (eng. *rocking*), deformacija u ravnini (eng. *scissoring*), uvijanje (eng. *twisting*) i mahanje (eng. *wagging*) (POPOVIĆ, 1999).



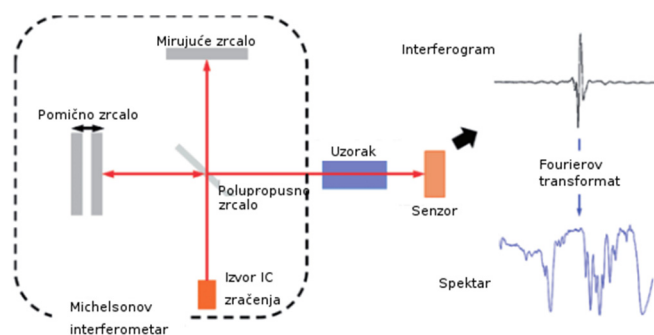
Slika 15. Slikovni prikaz vibracija deformacije: a. njihanje, b. deformacija u ravnini, c. uvijanje, d. mahanje (POPOVIĆ, 1999).

Elektromagnetska svjetlost koja je propuštena kroz uzorak djelovat će na molekule u tom uzorku. U svom sastavu molekule sadrže dva ili više atoma, a ti atomi imaju definiran prostorni položaj, odnosno imaju određenu kemijsku strukturu te su međusobno povezani različitim vezama. Ukoliko se na atome pusti elektromagnetsko zračenje, oni na taj način mogu primiti energiju i početi vibrirati oko svojih ravnotežnih položaja. Atomi koji se nalaze u molekuli će vibrirati samo ako se frekvencija zračenja podudara s frekvencijom na kojoj molekule vibriraju, a ukoliko je količina energije koju dovedemo premala moći će doći samo do rotacija molekule. Na temelju valnih duljina na kojoj pojedina molekula apsorbira svjetlost može se odrediti o

kojim se molekulama, skupinama spojeva radi, konačno i o kojim materijalima (PEREŠIN, 2015).

### Princip rada spektrometra s Fourierovom transformacijom

Glavni dijelovi spektrometra s Fourierovom transformacijom su izvor zračenja, Michelsonov interferometar i detektor (slika 16). Iz izvora se elektromagnetsko zračenje usmjerava prema uzorku, koji svjetlo može apsorbirati, raspršiti ili reflektirati. Kao izvor zračenja uglavnom se upotrebljava Globarov štapić, koji se zagrijava na određenu temperaturu. Michelsonov interferometar je najčešće korišten interferometar u FTIR spektroskopiji. Sastoji se od polupropusnog zrcala koje svjetlost koja dolazi iz izvora djelomično propušta, a djelomično reflektira, dva zrcala od kojih je jedno pomično, a drugo je nepomično i detektora. Zraka svjetlosti dijeli se na dvije zrake koje različito putuju te se ponovo spajaju na detektoru. Svjetlost koja dolazi iz izvora nailazi na polupropusno zrcalo gdje dio svjetlosti prolazi do pomičnog zrcala, a drugi dio svjetlosti reflektira se prema mirujućem zrcalu. Zatim se svjetlost s prvog zrcala reflektira prema polupropusnom zrcalu, gdje se onda spaja sa svjetlosti koja je reflektirana s mirujućeg zrcala. Ta svjetlost reagira s uzorkom, zatim nailazi na detektor koji registrira signal i dobiva se interferogram. Dobiveni rezultati obrađuju se pomoću Fourierove transformacije tako da se podaci pretvaraju u spektar uzorka (TONC, 2015).



Slika 16. Shematski prikaz rada FTIR uređaja (Internetski izvor 12).

Ukoliko je uzorak predebeo za snimanje koriste se mjerne metode razvijene u novije vrijeme, a jedna od njih je prigušena totalna refleksija (eng. *attenuated total reflectance* – ATR). To je reflektivna metoda koja daje IR spektar površine tvari te može dati valjane spektre uzoraka koji prejako apsorbiraju zračenje ili su predebeli (PEREŠIN, 2015). Na slici 17 prikazan je Tensor 27 spektrometar koji je korišten za snimanje FTIR spektra izdvojenih plastičnih čestica u ovom diplomskom radu.



Slika 17. Tensor 27 spektrometar za snimanje FTIR spektra u ATR-u, Mineraloško-petrografski zavod PMF-a.

## 6.7. Diferencijalna pulsna voltametrija anodnog otapanja (eng. DPASV)

### Elektrokemija

Elektrokemija proučava kemijske reakcije koje se događaju između električnog vodiča (metalne, poluvodičke ili grafitne elektrode) i ionskog vodiča (elektrolita) prilikom kojih dolazi do prijenosa elektrona između elektrode i elektrolita.

Sve elektroanalitičke metode imaju zajedničko obilježje, a to je da se pri provedbi elektroanalitičkog postupka u elektrokemijskoj ćeliji uvijek nalazi radna ili indikatorska elektroda na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija. Analogna električna veličina odnosno odzivni signal posljedica je elektrokemijske reakcije. U elektrolitnoj ćeliji se uz radnu elektrodu nalazi još najmanje jedna elektroda koja se naziva pomoćna elektroda ili protuelektroda pomoću koje se ostvaruje tok električne struje kroz ćeliju. Danas su najčešće u upotrebi elektrolitne ćelije s tri elektrode od kojih je jedna radna, druga pomoćna, a treća je referentna elektroda kroz koju struja elektrolize ne teče nego se njome mjeri referentni potencijal elektrodne reakcije (PILJAC, 2010).

### Voltametrija

Voltametrija je elektroanalitička tehnika za kvantitativnu i kvalitativnu analizu uzorka kod kojih je signal pobude električni napon, a signal odziva električna struja koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Naziv voltametrija zapravo je skraćenica za volt-**amper**-metrija. Voltamogram je prikaz signala odziva voltametrije i pokazuje ovisnost struje o potencijalu. Voltametrijske metode koje se najčešće primjenjuju su ciklička, diferencijalna pulsna, voltametrija s linearnom promjenom potencijala i voltametrija otapanja (eng. *stripping*).

Jaroslav Heyrovský 1922. godine otkrio je elektroanalitičku metodu koja se naziva klasična polarografija, a polarografskim metodama nazivaju se različite elektroanalitičke

tehnike koje se od voltametrijskih metoda razlikuju prema vrsti radne elektrode. U polarografiji se kao radna elektroda primjenjuje kapajuća živina elektroda (PILJAC, 2010).

Između radne i referentne elektrode mjeri se potencijal (signal pobude), a oksidacijska i redukcijska struja teče između radne elektrode i protuelektrode, dok se na radnoj elektrodi i protuelektrodi odvijaju redoks reakcije. Radna elektroda može biti kapajuća ili statična živina kap, viseća živina kap, živin film ili kruta elektroda (elektroda od staklastog ugljika, grafitna elektroda impregnirana voskom, ugljikova, platinska ili zlatna elektroda, itd.) (SRESAR, 2015).

### Diferencijalna pulsna voltametrija anodnog otapanja

Za određivanje koncentracije adsorbiranih metala na plastičnim česticama primijenjena je elektrokemijska metoda diferencijalne pulsne voltametrije anodnog otapanja. Korišten je Metrohm Autolab modularni potenciostat/galvanostat PGSTAT204 u sprezi s VA Stand 663 troelektrodnim sustavom sa statičnom živinom kapi (static mercury dropp electrode, SMDE) kao radnom elektrodom (slika 18). Referentna elektroda je elektroda s Ag/AgCl referentnim sistemom.



Slika 18. Metrohm Autolab modularni potenciostat/galvanostat PGSTAT204 i VA Stand 663 troelektrodni sustav korišten za analizu adsorbiranih metala na plastičnim česticama, Institut Ruđer Bosković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Laboratorij za fizičku kemiju tragova.

Voltametrija anodnog otapanja je metoda koja se primjenjuje za određivanje koncentracija metala u različitim uzorcima: pitkoj, morskoj, slatkim vodama i tehničkim vodama, živežnim namirnicama, različitim biološkim materijalima, rudama, itd. Postupak mjerenja voltametrijom anodnog otapanja sastoji se od dva dijela. Proces katodnog izlučivanja određenog materijala iz otopine na površinu radne elektrode prvi je dio postupka koji se provodi kroz točno određeno vrijeme i uz kontrolirane hidrodinamičke uvjete (miješanje, vibracija ili rotacija radne elektrode). Izlučeni materijal taloži se na površini radne elektrode,

odnosno kada se kao radna elektroda koristi živina elektroda i ako je metal topljiv u živi, otapa se u živi stvarajući amalgam. Nakon toga slijedi anodno otapanje metala što se postiže promjenom potencijala radne elektrode. Mjeri se rezultirajuća anodna struja otapanja koja je u relaciji s količinom izlučenog metala na površini radne elektrode odnosno s koncentracijom metala u ispitivanoj otopini. Koncentracija metala u amalgamu izravno je proporcionalna vremenu depozicije ukoliko se tijekom izlučivanja koncentracija metalnog iona u otopini znatno ne smanji (PILJAC, 2010).

Tehnika se sastoji od tri odvojene operacije, prva je akumulacija (ili pretkoncentriranje) analizirane specije na površini radne elektrode na konstantnom potencijalu 300 – 400 mV negativnijem od polualnog potencijala, druga je smirivanje, koje je potrebno za ujednačavanje koncentracije nastalog amalgama u volumenu žive. Treća operacija je otapanje akumulirane specije promjenom potencijala odgovarajućeg smjera i snimanje krivulje struja-potencijal (CUCULIĆ, 1994).

Ako otopina sadrži više različitih iona metala, izborom odgovarajućeg potencijala izlučivanja može se postići selektivno izlučivanje metala iz otopine. U neutralnim vodenim otopinama maksimalni potencijal izlučivanja može biti do -1,5 V, a u kiselim do -1,0 V. Zato što kod negativnijih potencijala počinje značajnije izlučivanje vodika, pa se na površini elektrode stvaraju mjehurići plina, čime se smanjuje aktivna površina elektrode. Ukoliko se primjenjuje živina elektroda istodobno se može odrediti veći broj različitih iona metala u ispitivanoj otopini. Proces katodne depozicije provodi se u otopini iz koje je potpuno uklonjen otopljeni atmosferski kisik, zato što kisik oksidacijskim djelovanjem smanjuje koncentraciju elektrolizom izlučenog metala u živi i tako smanjuje osjetljivost određivanja. Iz elektrolitne ćelije kisik se uklanja provođenjem inertnog plina (N<sub>2</sub>, Ar ili H<sub>2</sub>) kroz ispitivanu otopinu 10 – 15 minuta prije početka procesa katodnog izlučivanja (PILJAC, 2010).

### **Priprema uzoraka za određivanje koncentracije metala diferencijalnom pulsnom voltametrijom anodnog otapanja**

Od 71 uzorka plastičnih čestica iz morskog okoliša većih od 4 mm koje su analizirane na FT-IR-u, nasumično su odabrane čestice od svih vrsta plastike, te su zatim izvagane u kvarcnim kivetama. Plastične čestice (tablica 4) koje su pripremljene za analizu diferencijalnom pulsnom voltametrijom anodnog otapanja (DPASV) su čestice oznaka 0, 9 i 32 sastava polietilena niske gustoće (LDPE). U kivetu B stavljeni su više čestica sastava polietilena niske gustoće (uzorci s

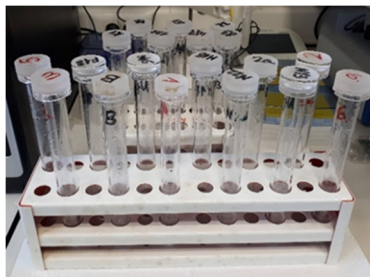
oznakama: 17, 25, 29, 2.31, 5.6) koje su pripravljene za analizu kao jedinstven uzorak LDPEBULK\_1, u kivetu N15 stavljeni su LDPE uzorci oznaka 16, 22, 28, 31 i 3.3, koji su pripravljene za analizu kao jedinstven uzorak LDPEBULK\_2. U kivetu 1 stavljeni su LDPE uzorci s oznakama 18, 30, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.9, 2.10, 2.11, 3.0, 3.2, 4.1, 5.0, 5.9, 5.10 koji su pripravljene za analizu kao jedinstven uzorak LDPEBULK\_3. Polistirenske čestice (PS) oznaka 8 i 5.13 pripravljene su za analizu kao jedinstven uzorak PS\_8. Polipropilenske čestice (PP) koje su pripravljene za analizu su čestice oznaka 4, 5 i 13. U kivetu N22 stavljene su PP čestice oznaka 7, 10, 5.2, 5.17, 5.18 koje su pripravljene za analizu kao jedinstven uzorak PP\_BULK1, a u kivetu 2a stavljene su PP čestice s oznakama 3, 5.2, 5.7, 5.8 koje su pripravljene za analizu kao jedinstven uzorak PP\_BULK2. Za analizu su odabrani uzorci 6 i 1 kojima polimerni sastav nije određen, a označeni su kao uzorci NO\_6 i NO\_1. Više plastičnih čestica koje su odvojene iz frakcije 4 – 2 mm, čiji polimerni sastav nije određen, pripravljene su za analizu kao jedinstven uzorak NO\_4 – 2 mm.

Tablica 4. Prikaz oznaka uzoraka analiziranih na adsorbirane metale, kivete u kojima su bili pojedini uzorci, polimerni sastav te masa svakog uzorka.

OZNAKA KIVETE	UZORAK	VRSTA PLASTIKE	MASA (g)
6	BLANK 1 (kiselina)		
5	0.	LDPE	0,5618
3	9.	LDPE	0,7760
F18	32.	LDPE	0,6840
B	BULK 1	LDPE	0,5551
N15	BULK 2	LDPE	0,5424
1	BULK 3	LDPE	0,5337
H18	4.	PP	0,5644
2	5.	PP	1,2895
N13	13.	PP	0,4920
N22	BULK 1	PP	0,4642
2a	BULK 2	PP	0,4726
3a	BLANK 2 (kiselina)		
K1	8. i 5.13	PS	0,0512
2B	6.	neodređena	0,3736
12a	1.	neodređena	0,7397
6A	plastične čestice 4-2 mm	neodređena	0,8303

Prije analize krutine treba prevesti u otopljenu fazu. Organski materijali prevode se u otopinu postupkom mokrog ili suhog spaljivanja ili spaljivanjem u plazmi kisika ili flaura, a dobiveni mineralizirani uzorak nakon toga se otapa u pogodnom mediju. Anorganski materijali raščinjavaju se u odgovarajućoj kiselini (ili lužini). Svakom uzorku u kvarcnoj kiveti (slika 19) dodano je 3 ml koncentrirane (konc.) Suprapur® (s.p.) HNO<sub>3</sub> (dušične kiseline) i 2 ml konc. s.p. HClO<sub>4</sub> (perklorne kiseline), kako bi se otopili metali s plastičnih čestica. Parafilomom (laboratorijskim filmom) čep je pričvršćen za kvarcne kivete kako bi se prilikom miješanja

sadržaj zadržao unutar kvarcnih kiveteta. Uzorci su u kiselinama ostavljeni 24 sata u digestoru, uz povremeno miješanje.



Slika 19. Priprema uzoraka u kvarcnim kivetama.

Nakon 24 sata, automatskim pipetama kvantitativno je prenesen sav volumen tekućine iz kvarcnih kiveteta u tikvicu, te je dodana Milli-Q<sup>®</sup> voda (dvostruko destilirana i pročišćena voda visoke čistoće) do ukupnog volumena 100 ml, a iz tikvice je otopina prelivena u teflonsku (perfluoroalkoksi alkan, PFA) bocu od 250 ml. Postupak je ponovljen za kisele vodene otopine s otopljenim metalima iz svake od kvarcnih kiveteta, a tikvica je nakon svakog prijenosa kiselina oprana 10 % otopinom HNO<sub>3</sub>, te dva puta isprana Milli-Q<sup>®</sup> vodom. PFA boce sa zakiseljenim otopinama stavljene su na UV zračenje kako bi se razorili organski spojevi koji mogu otežavati elektrokemijsko mjerenje.

Kod uzoraka iz uvale Stupica Mala s otoka Žirja analizirana je koncentracija metala kadmija (Cd), olova (Pb), bakra (Cu) i cinka (Zn). Prije mjerenja metala u zakiseljenim otopinama u kojima su se nalazili uzorci plastičnih čestica, izmjeren je „blank“ uzorak. „Blank“ predstavlja uzorak koji je pripreman i analiziran na isti način kao i drugi uzorci, ali ne sadrži plastične čestice koje su analizirane u ovom radu. Kako bi se dobile vrijednosti adsorbiranih metala na plastičnim česticama vrijednosti „blank“ uzorka oduzete su od analizom dobivenih koncentracija metala u otopini. Blank\_1 analiziran je prije uzorka LDPE\_0 i korišten je za računanje vrijednosti adsorbiranih metala od uzorka LDPE\_0 do uzorka PP\_5, a Blank\_2 analiziran je prije uzorka PS\_8 i korišten je za računanje vrijednosti adsorbiranih metala od uzorka PS\_8 do uzorka NO\_4 – 2 mm.

Odmjereno je 15 ml otopine koja je sadržavala otopljene metale s uzorka plastičnih čestica te je navedeni volumen otopine preliven u staklenu posudu elektrokemijske ćelije. Zatim je ovisno o uzorku dodano od 0,80 do 0,95 ml s.p. 30 % NaOH kako bi pH otopine iznosio oko 2, što je optimalno za mjerenje Cd, Pb i Cu. Da bi se uklonio kisik iz otopine u elektrolitnoj ćeliji, kroz nju je propušten inertni plin dušik. U pojedinom uzorku prvo su mjerene koncentracije Pb, Cd i Cu, potencijal akumulacije (eng. *deposition potential*) zadan je na -0,8



V, a vrijeme akumulacije (eng. *deposition time*) iznosilo je 600 sekundi. Pri analizi je korištena metoda standardnog dodatka koja se koristi za analizu uzoraka u složenim matricama, a u uzorak se dodaje poznata koncentracija standarda metala, te se otopina prvo mjeri bez dodatka standarda, a zatim s dodanim standardom. Nakon prvog mjerenja bez standardnog dodatka, pomoću računalnog programa CalConc („software“ kreiran na IRB-u, dr. sc. D. Omanović) izračunato je koliko treba dodati standardnog dodatka. Ovisno o uzorku standardni dodatak metala dodan je tijekom jednog mjerenja uzorka 2 – 3 puta. Rezultantna krivulja voltametrijskog mjerenja je voltamogram, grafički prikaz odnosa struje i potencijala. Koncentracija nekog metala proporcionalna je visini anodne struje (oksidaciji). Visina vrha oksidacijskog vala bakra očitava se na približno -0,2 V (prema Ag/AgCl ref. elektrodi), visina vrha oksidacijskog vala olova na približno -0,4 V, visina vrha oksidacijskog vala kadmija na približno -0,6 V, a visina vrha oksidacijskog vala cinka na približno -1,0 V. Nakon prvog mjerenja očita se vrijednost visine struje vrha vala na navedenim potencijalima za svaki od metala, te se nakon dodavanja standardnih dodataka također očitaju njihove maksimalne vrijednosti, a konačni rezultat koncentracije određenog metala je pravac koji čine te točke. Vrijednosti su prikazane uz 95 % granice pouzdanosti, što je interval oko aritmetičke sredine niza mjerenja unutar kojeg se može očekivati prava vrijednost.

Kako bi izmjerili koncentraciju Zn u otopini, dodano je, ovisno o uzorku, od 0,05 do 0,15 ml 4 M natrijevog acetata kako bi pH vrijednost otopine iznosila između 3 i 4, te kako bi se dominantni val vodika pomaknuo prema negativnim potencijalima da se može očitati signal oksidacije Zn. Potencijal akumulacije je zadan na -1,2 V, a vrijeme akumulacije (eng. *deposition time*) na 300 sekundi.

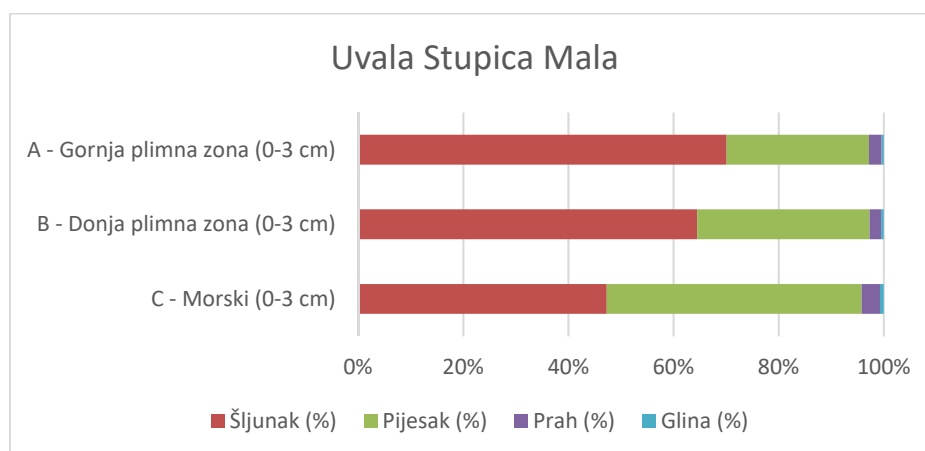
## 7. REZULTATI

### 7.1. Rezultati granulometrijske analize sedimenta

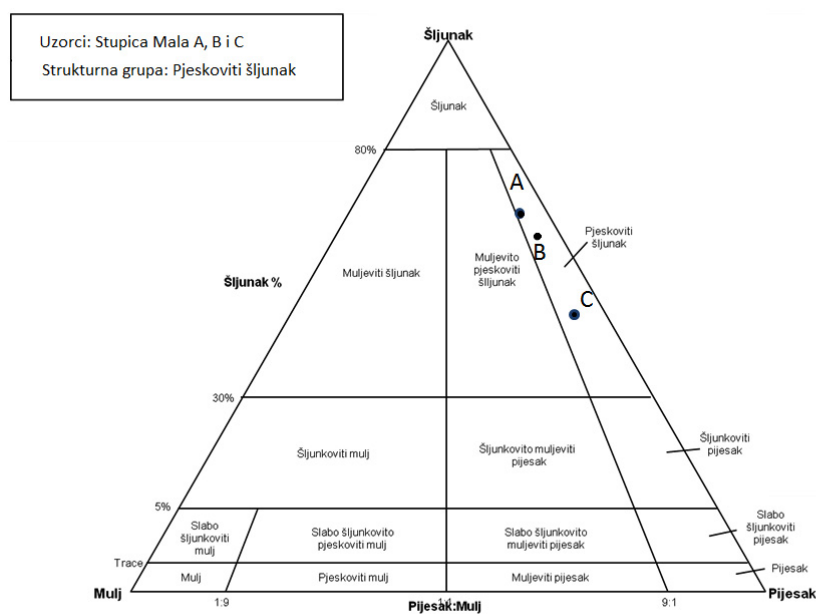
Granulometrijskom analizom uzoraka A (gornja plimna zona), B (donja plimna zona) i C (morski) utvrđeno je da sva tri uzorka pripadaju strukturnoj grupi pjeskovitog šljunka. Udio pojedinih frakcija prikazan je u tablici 5, na slici 20 i Folkovim trokomponentnim dijagramom šljunak-pijesak-mulj na kojem se u svakom vrhu trokuta nalazi maksimalan udio pojedine komponente (slika 21). Na slici 22 prikazane su kumulativne granulometrijske krivulje uzoraka A, B i C, a u tablici 6 navedeni su njihovi granulometrijski parametri.

Tablica 5. Prikaz uzoraka s udjelima šljunka, pijeska, praha i gline.

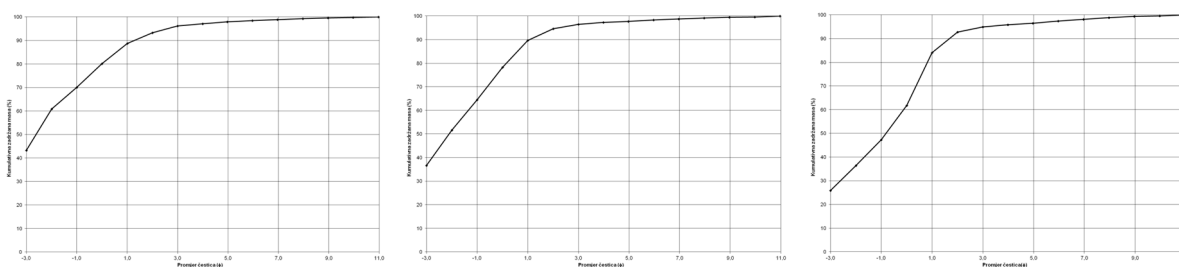
Uzorak	Šljunak (%)	Pijesak (%)	Prah (%)	Glina (%)
A - Gornja plimna zona (0-3 cm)	70,1	27,1	2,4	0,4
B - Donja plimna zona (0-3 cm)	64,5	32,8	2,2	0,5
C - Morski (0-3 cm)	47,3	48,5	3,5	0,7



Slika 20. Grafički prikaz udjela šljunka, pijeska, praha i gline u analiziranim uzorcima.



Slika 21. Folkov trokomponentni dijagram za uzorke A, B i C.



Slika 22. Kumulativna granulometrijska krivulja za uzorke A, B i C.

Tablica 6. Granulometrijski parametri za uzorke A, B i C.

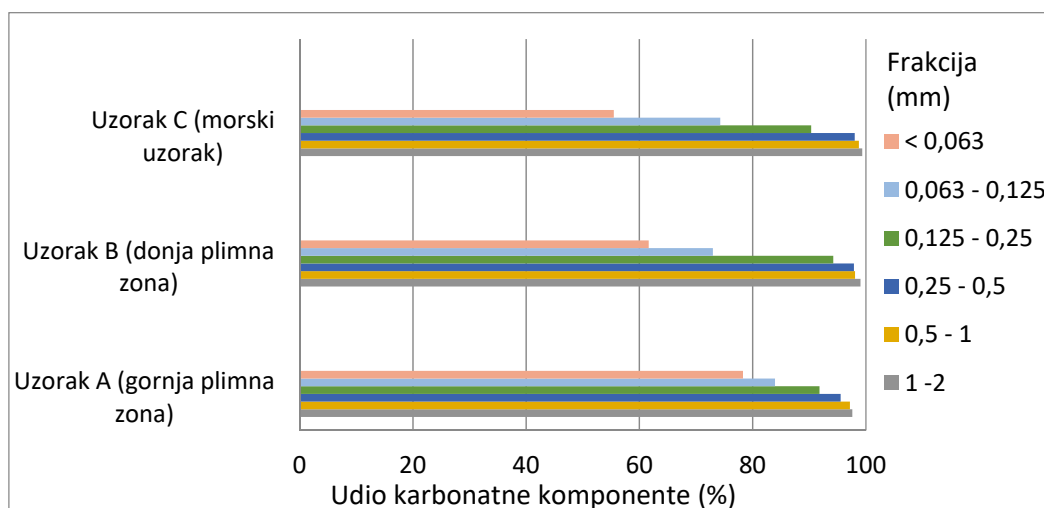
	Uzorak A - Gornja plimna zona	Uzorak B - Donja plimna zona	Uzorak C - Morski
Srednja veličina zrna ( <i>median</i> , $\mu\text{m}$ )	6134,4	4311,6	1758,3
Prosječna veličina zrna ( <i>mean</i> , $\mu\text{m}$ )	2131,4	1960,4	1471
Koeficijent sortiranosti ( <i>sorting</i> )	0,835	0,853	1,274
Asimetričnost raspodjele ( <i>skewness</i> )	2,739	2,085	0,698
Zaoštrenost krivulje ( <i>kurtosis</i> )	0,981	0,596	0,434

## 7.2. Rezultati određivanja udjela karbonata

Udio karbonatne komponente određen je za uzorke A, B i C za frakcije 1 – 2 mm, 0,5 – 1 mm, 0,25 – 0,5 mm, 0,125 – 0,25 mm, 0,063 – 0,125 mm i < 0,063 mm. Udio karbonata u uzorku A kreće se od 78,30 % do 97,62 %, najveći udio karbonata je u najvećoj frakciji, a pada sa smanjenjem veličine zrna sedimenta. U uzorku B udio karbonata kreće se od 61,66 % do 99,05 %, a u uzorku C kreće se od 55,50 % do 99,36 %, te kod ta dva uzorka također dolazi do smanjenja udjela karbonata sa smanjenjem veličine zrna sedimenta. U tablici 7 i na slici 23 prikazani su udjeli karbonatne komponente u uzorcima A, B i C.

Tablica 7. Udio karbonatne komponente u uzorcima A, B i C.

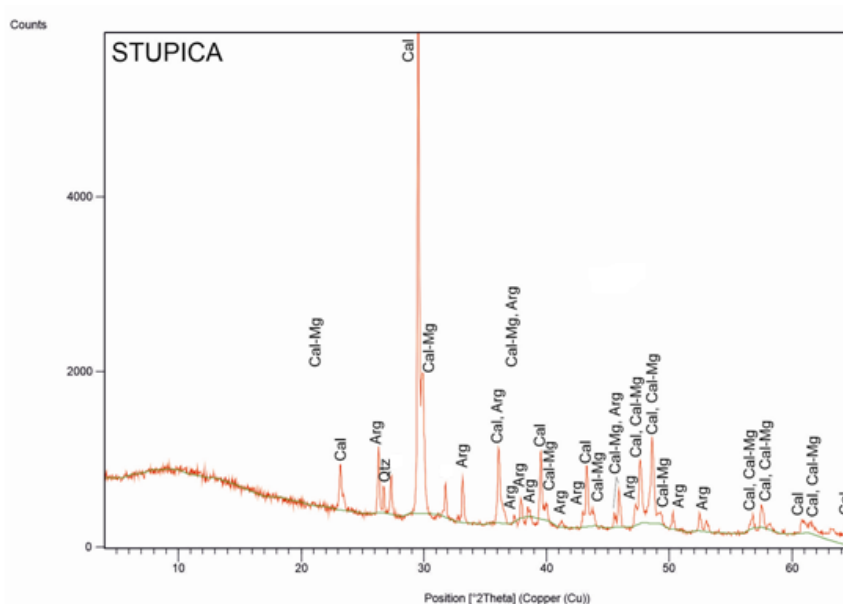
	Uzorak A - Gornji intertajdal	Uzorak B - Donji intertajdal	Uzorak C - Morski
Frakcija (mm)	Udio CaCO <sub>3</sub> (%)		
1 - 2	97,62	99,05	99,36
0,5 - 1	97,20	98,11	98,78
0,25 - 0,5	95,56	97,90	98,03
0,125 - 0,25	91,82	94,26	90,34
0,063 - 0,125	83,95	72,98	74,29
< 0,063	78,30	61,66	55,50



Slika 23. Grafički prikaz udjela karbonatne komponente u uzorcima A, B i C.

### 7.3. Rezultati kvalitativne fazne analize

Rezultati fazne analize prikazani su pomoću rendgenograma (slika 24). Faze pojedinih minerala određene su u uzorku A, a prisutni minerali poredani prema intenzitetu zastupljenosti su kalcit, magnezijski kalcit, aragonit i kvarc.



Slika 24. Rentgenogram za uzorak sedimenta A iz uvale Stupica Mala.

### 7.4. Rezultati određivanja udjela organske tvari u sedimentu

Organska tvar određena je u sedimentu A, iz kojeg su odvojena dva poduzorka, A i B. Za svaki uzorak vagane su dvije odvage, a rezultati su dani kao srednje vrijednosti dva mjerenja (tablica 8). Srednja vrijednost udjela organske tvari u uzorku A iznosi 1,07 %.

Tablica 8. Udio organske tvari u sedimentu.

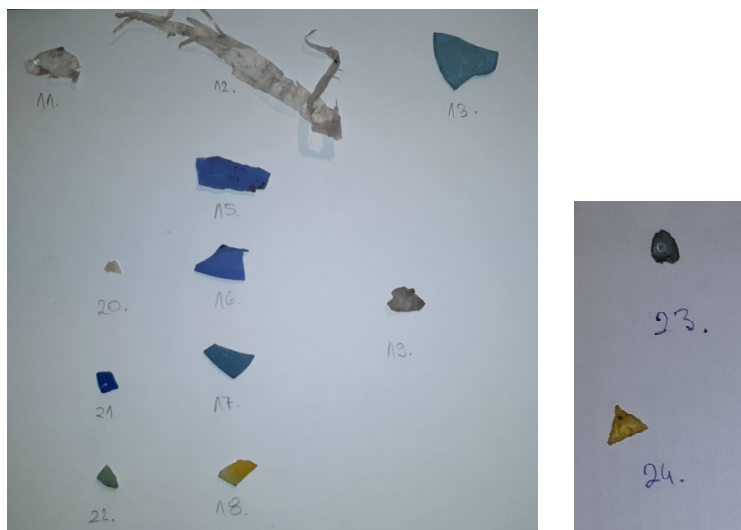
Sediment A	Masa uzorka (mg)	Udio organske tvari	Srednja vrijednost
Uzorak A	21,43	1,056 %	1,07 %
Uzorak B	21,51	1,084 %	

### 7.5. Rezultati određivanja polimernog sastava plastičnih čestica

Iz frakcije veće od četiri mm, odvojen je 71 plastični uzorak koji je zatim analiziran infracrvenom spektroskopijskom metodom s Furierovom transformacijom (FT-IR) na uređaju Tensor 27. Prema dobivenim rezultatima, uzorci se mogu svrstati u tri skupine polimera, a to su polietilen niske gustoće, polipropilen i polistiren. Najviše uzoraka, njih 48 definirano je kao polietilen niske gustoće, 15 uzoraka je polipropilenskog sastava, a dva uzorka su polistirenskog sastava. Zbog moguće degradacije uzoraka u okolišu, dobiveni spektri od šest analiziranih uzoraka nisu se poklapali sa spektrima polimera iz baze, te se također nisu utvrdila poklapanja ni sa spektrima iz literature. U tablici 9 razvrstani su uzorci prema njihovim polimernim sastavima, prikazan je valni broj vrpci jednog reprezentativnog uzorka korištenog za identifikaciju polimera ( $\text{cm}^{-1}$ ), te apsolutni i relativni intenzitet vrpci kao i vibracije na određenim valnim brojevima vrpci. U prilogu 1 prikazani su valni brojevi vrpci korištenih za identifikaciju kod svih uzoraka. Na slikama 25 – 31 prikazane su izdvojene plastične čestice sa svojim oznakama. Na slici 31 prikazan je FT-IR spektar uzorka 3 koji je polipropilenskog sastava, na apscisi je označena duljina valova izražena u  $\text{cm}^{-1}$ , a na ordinati se nalazi apsorbanacija.



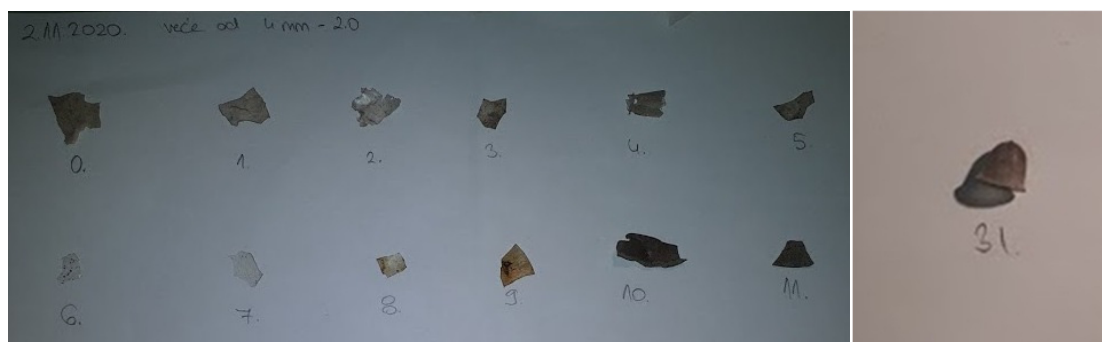
Slika 25. Uzorci 0 – 10.



Slika 26.a i 26.b Lijevo su uzorci 11 – 22, desno su uzorci 23 i 24.



Slika 27. Uzorci 25 – 33.



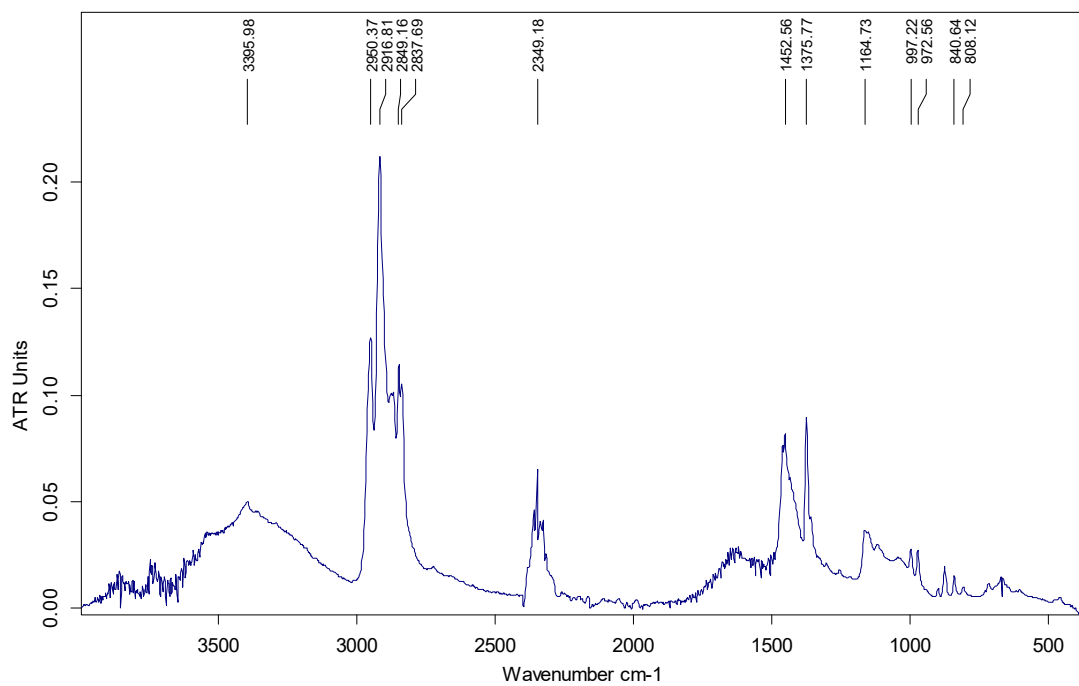
Slika 28.a i 28.b Lijevo su uzorci 2.0 – 2.11, desno je uzorak 2.31.



Slika 29.a i 29. b Lijevo su uzorci 3. – 3.5, desno su uzorci 4.0 i 4.1.



Slika 30. Uzorci 5.0 – 5.18.



E:\Rezultati\Hana\Diplomski\Kostanjsek\vece od 4mm mala Stupica.3

vece od 4mm mala Stupica

Instrument type and / or accessory

29/10/2020

Slika 31. FT-IR spektar uzorka 3 određenog kao polipropilen.



Tablica 9. Prikaz tri skupine polimera kojima pripadaju analizirani uzorci, vrpce jednog reprezentativnog uzorka korištene za identifikaciju vrste polimera, apsolutni i relativni intenzitet vrpce te vrste vibracija na vrpcama.

Polimer	Oznaka polimera	Valni broj vrpce jednog reprezentativnog uzorka korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ ) (JUNG i sur., 2008)	Apsolutni intenzitet	Relativni intenzitet	Vibracija (MAĐERIĆ, 2016)	Uzorci Stupica Mala
Polietilen niske gustoće (LDPE)	4	2915.0735	0.758	0.758	Rastezanje C-H veze	0, 9, 12, 15, 16, 17, 18,
		2847.6967	0.644	0.494	Rastezanje C-H veze	23, 24, 25, 26, 27, 28, 29,
		1470.6381	0.156	0.004	CH2 savijanje	2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5,
		1462.8652	0.174	0.174	CH2 savijanje	2.10, 2.11, 2.31, 3.0, 3.1,
		1376.4088	0.048	0.015	CH3 savijanje	3.5, 4.0, 4.1, 5.0, 5.5, 5.6,
		729.1477	0.065	0.011	CH2 njihajna deformacija	
		718.7920	0.094	0.088	CH2 njihajna deformacija	
Polipropilen (PP)	5	2950.3710	0.127	0.044	Rastezanje C-H veze	3, 4, 5, 7, 10, 11, 13, 2.7,
		2916.8129	0.213	0.213	Rastezanje C-H veze	5.7, 5.8, 5.17, 5.18
		2837.6865	0.106	0.006	Rastezanje C-H veze	
		1452.5627	0.082	0.054	Asimetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH2 skupine	
		1375.7647	0.090	0.092	Simetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH3 skupine	
		1164.7306	0.037	0.024	Savijanje u ravnini C-H veze, CH3 njihajna deformacija, rastezanje C-C veze	
		997.2240	0.028	0.009	CH3 njihajna deformacija, simetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH3 skupine, savijanje C-H veze	
		972.5613	0.027	0.012	CH3 njihajna deformacija, rastezanje C-C veze	
		840.6381	0.016	0.010	CH2 njihajna deformacija, rastezanje C-CH3 veze	
808.1222	0.010	0.004	CH2 njihajna deformacija, rastezanje C-C veze, rastezanje C-CH veze			
Polistiren (PS)	6	3025.1250	0.130	0.085	C-H aromatsko istežanje	8, 5.13
		2849.3531	0.150	0.074	Rastezanje C-H veze	
		1600.7385	0.091	0.045	Istežanje aromatskog prstena u ravnini	
		1492.3392	0.147	0.074	Istežanje aromatskog prstena u ravnini	
		1451.3788	0.170	0.165	Asimetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH2 skupine	
		1027.8958	0.083	0.066	Aromatsko C-H savijanje	
		696.0459	0.259	0.260	Aromatsko C-H savijanje izvan ravnine	
		538.1616	0.056	0.039	Savijanje aromatskog prstena izvan ravnine	
Neodređeni uzorci					1, 2, 6, 5.11, 5.12, 5.14	

## 7.6. Rezultati mjerenja masenih udjela metala

Metodom DPASV određen je maseni udio četiri metala (ukupno 68 mjerenja) u 15 uzoraka i 2 „blanka“, a u tablici 10 navedene su mase uzoraka u gramima, te analizom dobiveni maseni udjeli metala Zn, Cd, Pb i Cu (izraženi u  $\mu\text{g}$  metala/g uzorka). Na slikama 32. a, b, c i d prikazani su maseni udjeli metala u pojedinim uzorcima. Voltamogram za uzorak PS\_8 s kojeg se očitavaju visine vrhova oksidacijskih valova Cu, Pb i Cd prikazan je na slici 33, a na slici 34 prikazan je voltamogram za uzorak PS\_8 s kojeg se očitava visina vrha oksidacijskog vala Zn. Pravac dobiven nakon mjerenja sa standardnim dodacima kod uzorka PS\_8 za Pb iz kojeg se očitava koncentracija metala u otopini (StandAdd „software“ kreiran na IRB-u, dr. sc. D. Omanović) prikazan je na slici 35.

Tablica 10. Prikaz mase pojedinog uzorka u gramima, te masenog udjela metala Zn, Cd, Pb i Cu izraženog u  $\mu\text{g/g}$  ( $\mu\text{g}$  metala/g uzorka), (+/- su 95 % granice pouzdanosti mjerenja).

Uzorak	masa uzorka/g	maseni udio metala ( $\mu\text{g/g}$ )							
		Zn	(+/-)	Cd	(+/-)	Pb	(+/-)	Cu	(+/-)
LDPE_0	0,5618	5,715	0,195	0,004	0,000	0,062	0,015	0,049	0,005
LDPE_9	0,7760	3,639	0,273	2,825	0,159	1,506	0,030	0,191	0,017
LDPE_32	0,6840	1,158	0,049	0,024	0,000	0,482	0,045	0,691	0,089
LDPE_BULK1	0,5551	4,796	0,192	0,023	0,005	0,290	0,049	1,476	0,150
LDPE_BULK2	0,5424	2,776	0,459	0,022	0,001	0,421	0,021	0,229	0,024
LDPE_BULK3	0,5337	2,717	0,062	0,112	0,011	0,534	0,053	0,662	0,077
PP_4	0,5644	10,884	0,949	0,036	0,003	63,904	3,063	0,293	0,024
PP_BULK1	0,4642	1,759	0,001	1,115	0,135	10,889	0,835	0,318	0,000
PP_BULK2	0,4726	3,036	0,260	0,952	0,041	1,171	0,049	0,225	0,012
PP_13	0,4920	6,271	0,249	0,438	0,019	7,506	0,486	16,593	1,682
PP_5	1,2895	0,950	0,116	0,015	0,001	0,347	0,026	0,204	0,011
PS_8	0,0512	71,533	4,871	0,084	0,014	10,926	0,567	9,783	0,726
NO_6	0,3736	1,823	0,062	0,021	0,001	0,200	0,023	0,063	0,005
NO_1	0,7397	0,670	0,006	0,005	0,000	0,136	0,014	0,227	0,013
NO_4-2 mm	0,8303	1,947	0,067	0,328	0,011	0,913	0,021	0,289	0,000

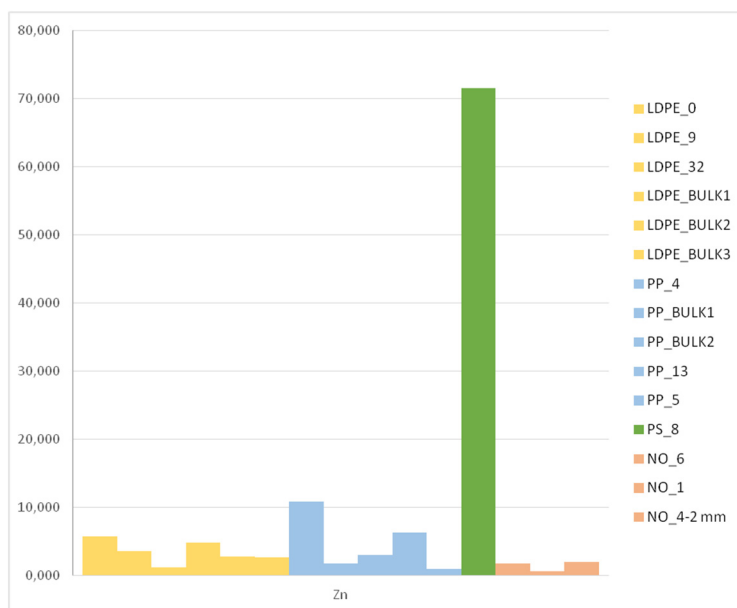
Kod LDPE uzoraka maseni udio Zn kreće se od 1,158 do 5,715  $\mu\text{g/g}$ , najmanji je kod uzorka LDPE\_32, a najveći kod uzorka LDPE\_0. Maseni udio Cd kreće se od 0,004 do 2,825  $\mu\text{g/g}$ , najmanji je kod uzorka LDPE\_0, a najveći je kod uzorka LDPE\_9. Maseni udio Pb kreće se od 0,062 do 1,506  $\mu\text{g/g}$ , najmanji je kod uzorka LDPE\_0, a najveći je kod uzorka LDPE\_9. Maseni udio Cu kreće se od 0,049 do 1,476  $\mu\text{g/g}$ , najmanji je kod uzorka LDPE\_0, a najveći kod uzorka LDPE\_BULK1. Kod LDPE uzoraka uzorak LDPE\_0 ima najmanji maseni udio Cd, Pb i Cu, a najveći maseni udio Zn.

Kod PP uzoraka maseni udio Zn kreće se od 0,950 do 10,884  $\mu\text{g/g}$ , najmanji je kod uzorka PP\_5, a najveći kod uzorka PP\_4. Maseni udio Cd iznosi od 0,015 do 1,115  $\mu\text{g/g}$ , najmanji je kod uzorka PP\_5, a najveći je kod uzorka PP\_BULK1. Maseni udio Pb iznosi od 0,347 do 63,904  $\mu\text{g/g}$ , najmanji je kod uzorka PP\_5, a najveći kod uzorka PP\_4. Maseni udio Cu iznosi od 0,204 do 16,593  $\mu\text{g/g}$ , najmanji je kod uzorka PP\_5, a najveći kod uzorka PP\_13. Od

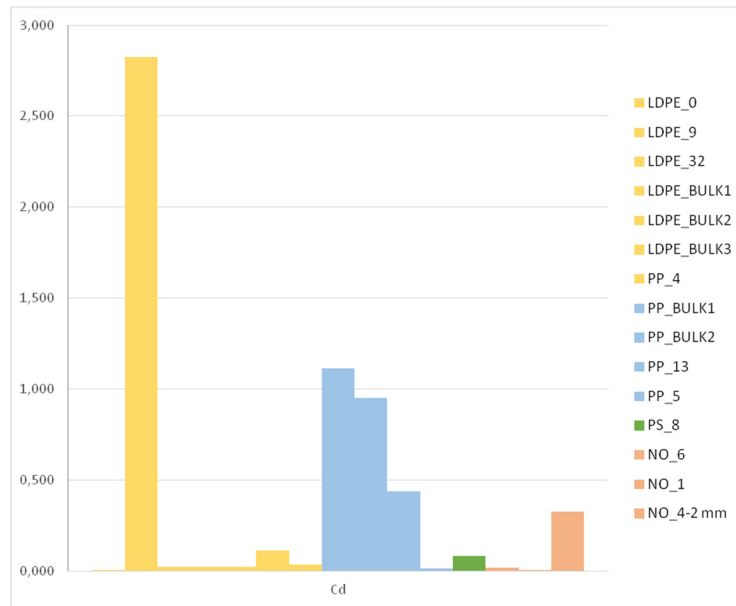
polipropilenskih uzoraka uzorak PP\_4 ima najveći maseni udio Zn (10,884  $\mu\text{g/g}$ ) i Pb (63,904  $\mu\text{g/g}$ ), maseni udio Cd je drugi najmanji (0,036  $\mu\text{g/g}$ ), nakon masenog udjela kod uzorka PP\_5 (0,015  $\mu\text{g/g}$ ).

Kod PS uzorka maseni udio Zn najveći je od svih analiziranih uzoraka, a iznosi 71,533  $\mu\text{g/g}$ . Maseni udio Cd iznosi 0,084  $\mu\text{g/g}$ , maseni udio Pb iznosi 10,926  $\mu\text{g/g}$  te je drugi najveći od svih uzoraka, a maseni udio Cu iznosi 9,783  $\mu\text{g/g}$  i također je drugi najveći od svih uzoraka.

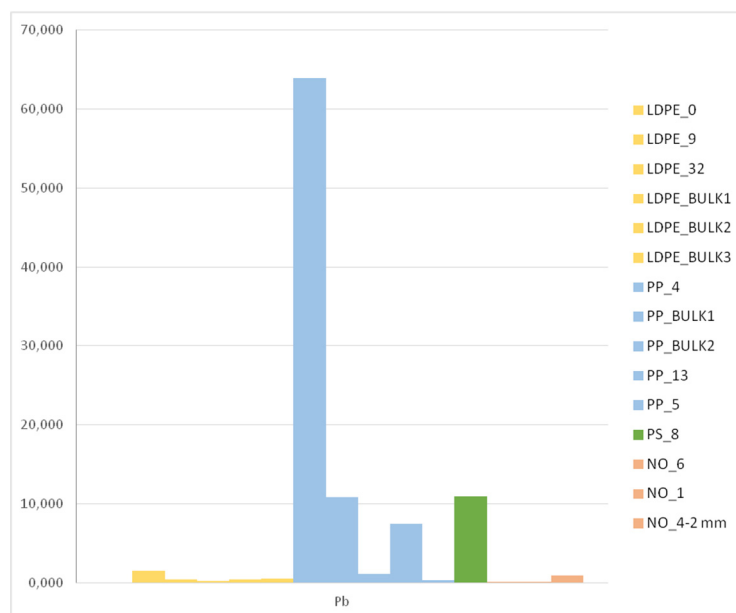
Kod uzoraka čiji polimerni sastav nije određen (NO\_6, NO\_1 i NO\_4 – 2 mm) maseni udio Zn iznosi od 0,670 do 1,947  $\mu\text{g/g}$ , najmanji je kod uzorka NO\_1, a najveći je kod uzorka NO\_4 – 2 mm. Maseni udio Cd iznosi od 0,005 do 0,328  $\mu\text{g/g}$ , najmanji je kod uzorka NO\_1, a najveći je kod uzorka NO\_4 – 2 mm. Maseni udio Pb iznosi od 0,200 do 0,913  $\mu\text{g/g}$ , najmanji je kod uzorka NO\_6, a najveći je kod uzorka NO\_4 – 2 mm. Maseni udio Cu iznosi od 0,063 do 0,289  $\mu\text{g/g}$ , najmanji je kod uzorka NO\_6, a najveći je kod uzorka NO\_4 – 2 mm.



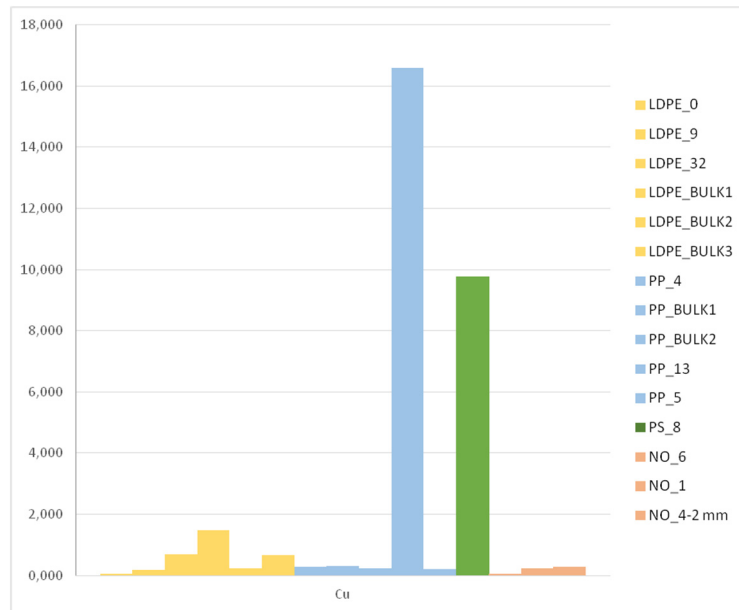
Slika 32. a Grafički prikaz masenog udjela Zn na pojedinim plastičnim uzorcima većim od 4 mm i jedne frakcije 4 – 2 mm.



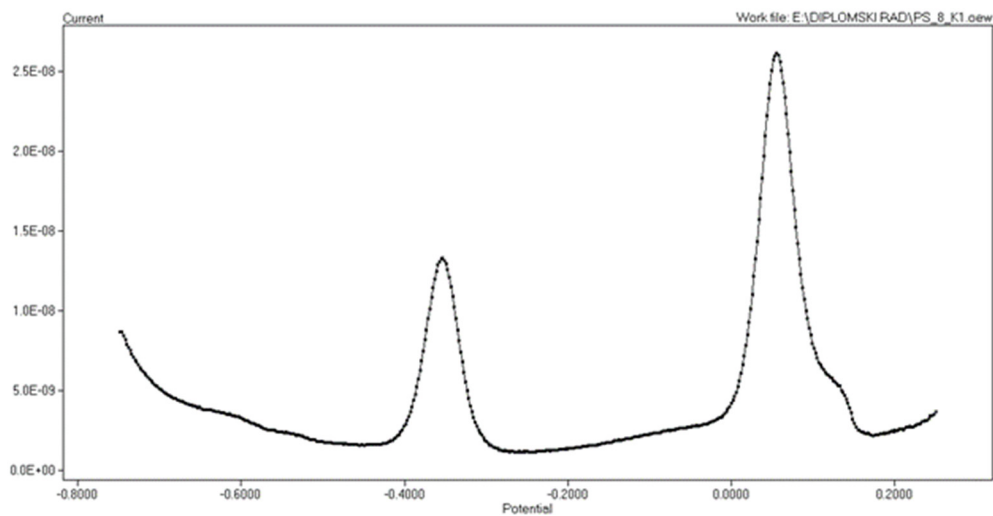
Slika 32. b Grafički prikaz masnega udjela Cd na pojedinim plastičnim uzorcima većim od 4 mm i jedne frakcije 4 – 2 mm.



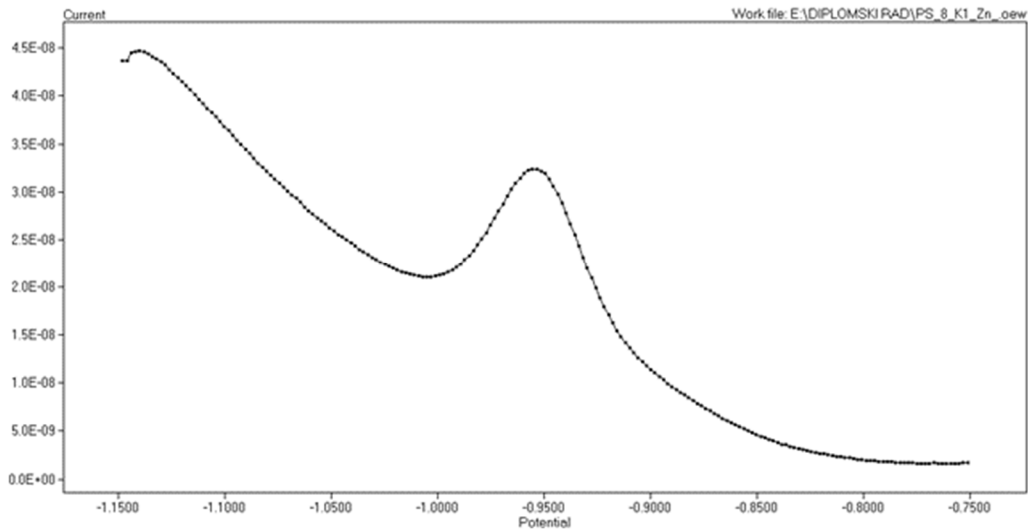
Slika 32. c Grafički prikaz masenog udjela Pb na pojedinim plastičnim uzorcima većim od 4 mm i jedne frakcije 4 – 2 mm.



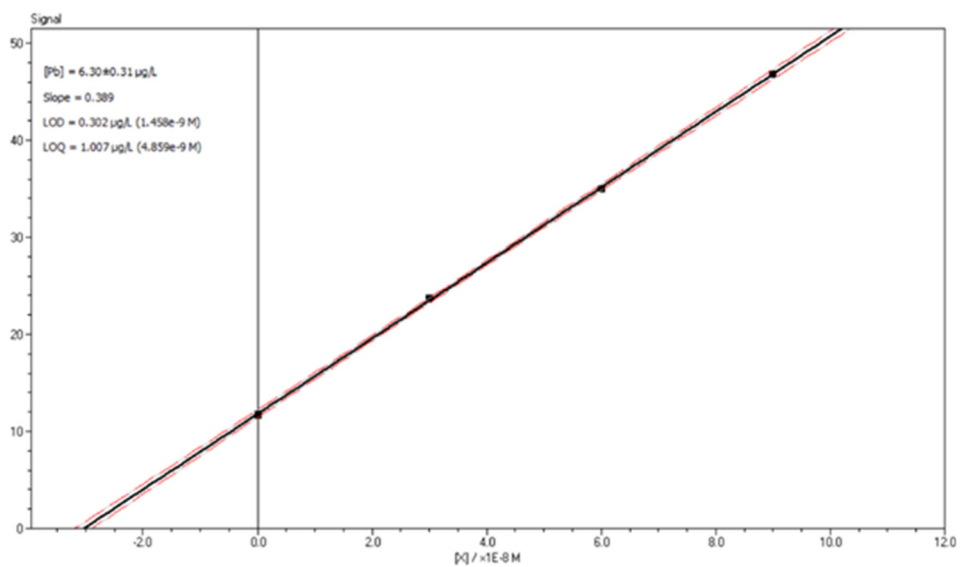
Slika 32. d. Grafični prikaz masenog udjela Cu na pojedinim plastičnim uzorcima većim od 4 mm i jedne frakcije 4 – 2 mm.



Slika 33. Voltamogram za uzorak PS\_8 na kojem se očitavaju visine vrhova oksidacijskih valova Cu, Pb i Cd.



Slika 34. Voltamogram za uzorak PS\_8 na kojem se očitava visina vrha oksidacijskog vala Zn.



Slika 35. Pravac dobiven nakon mjerenja sa standardnim dodacima kod uzorka PS\_8 za Pb iz kojeg se očitava koncentracija metala u otopini (StandAdd „software“ kreiran na IRB-u, dr.sc. D. Omanović).

## 8. RASPRAVA

### 8.1. Granulometrijska i geokemijska analiza sedimenta

Iz rezultata granulometrijske analize sedimenta vidljivo je kako u uzorcima A i B prevladava šljunak, dok je u uzorku C najzastupljeniji pijesak, a udio šljunka je manji za 1,2 %. U uzorku A koji je prikupljen u gornjoj plimnoj zoni udio šljunka je najveći (70,1 %), a to pokazuje i srednja veličina čestica koja iznosi 6,1344 mm. Koeficijent sortiranosti iznosi 0,835 te prema tome uzorak pripada u kategoriju umjereno sortiranog sedimenta, koji pokazuje da prevladava jedna frakcija, a to je šljunak. Koeficijent asimetričnosti raspodjele kod uzorka A je 2,739, te pripada u kategoriju vrlo pozitivno zakošene krivulje što znači da prevladava krupnija frakcija, te je to u skladu s prethodno navedenim parametrima. Koeficijent zaoštrenosti krivulje iznosi 0,981, te pripada u kategoriju srednje zaoštrene krivulje. Srednja veličina čestica u uzorku B (donja plimna zona) manja je nego u uzorku A, te iznosi 4,3116 mm što ukazuje na to da dolazi do smanjenja veličina čestica i povećanja udjela pijeska u smjeru prema moru. Koeficijent sortiranosti iznosi 0,853 i pripada u kategoriju umjereno sortiranog sedimenta, koji prikazuje da većinom prevladava jedna frakcija. Koeficijent asimetričnosti iznosi 2,085 i pripada u kategoriju vrlo pozitivno zakošene krivulje, što pokazuje da prevladava krupnija frakcija te se to podudara s rezultatom granulometrijske analize. Koeficijent zaoštrenosti krivulje iznosi 0,596, te je krivulja vrlo zaravnjena što ukazuje na to da je prisutno više granulometrijskih frakcija, što je točno za uzorak B u kojemu ima frakcija šljunka, pijeska i mulja. U uzorku C (morski) udio šljunka se još više smanjuje, te iznosi 47,3 %, udio pijeska raste i iznosi 48,5 %. Srednja veličina čestica je 1,471 mm što odgovara smanjenju udjela većih čestica i povećanju udjela manjih čestica od plimne zone prema plitkom moru. Koeficijent sortiranosti u C uzorku iznosi 1,274 i pripada kategoriji loše sortiranog uzorka, što znači da je prisutan vrlo široki veličinski raspon čestica, sličan udio šljunka i pijeska i porast udjela mulja u odnosu na uzorke A i B. Koeficijent asimetričnosti raspodjele iznosi 0,698 i pripada kategoriji vrlo pozitivno zakošene krivulje koja je iskošena prema krupnozrnastom sedimentu što znači da sediment postaje sitnozrnast što je vidljivo i u povećanom udjelu pijeska. Koeficijent zaoštrenosti krivulje iznosi 0,434 i krivulja je vrlo zaravnjena što znači da je prisutno više granulometrijskih frakcija, te to odgovara granulometrijskoj analizi uzorka C. Pojava pokrupljivanja čestica krećući se od mora prema kopnu slaže se s građom plaže Zaglav na otoku Visu, gdje je također prisutna promjena od pijeska u moru prema šljunku i komadima stijena na plaži (MARŠIĆ-LUČIĆ i sur., 2018).

Krećući se od kopnenog dijela plaže prema moru očekuje se smanjenje udjela krupnijih frakcija i povećanje sitnijih frakcija, kao i smanjenje srednje i prosječne veličine zrna. Takva raspodjela slaže se s rezultatima granulometrijske analize uzoraka A, B i C. Uzorak A koji je prikupljen s plaže ima veći udio krupnije frakcije u odnosu na uzorak B koji je prikupljen bliže moru i C uzorak, koji je morski uzorak. S obzirom na značajan udio krupnozrnastih frakcija (pijeska i šljunka) kod takvog uzorka sedimenta se po prirodi ne očekuje da će nakupljati značajne količine metala. Naime, metali, kao i druge onečišćujuće tvari češće su zastupljene u sitnozrnastim frakcijama (VDOVIĆ i JURAČIĆ, 1993).

Istočni dio Jadranske obale izgrađen je od karbonatnih stijena, te na području i u blizini otoka Žirja nema značajnog terigenog donosa materijala, stoga je visok udio karbonatne komponente očekivan. Iz rezultata je vidljivo da se udio karbonatne komponente smanjuje od većih prema manjim frakcijama. Mogući razlog toga je veća vjerojatnost pojave drugih minerala u manjim frakcijama, kao i mogućnost prisustva organske tvari koja se više veže na minerale glina, a koji se u pravilu nalaze u manjim frakcijama, nego na karbonatne minerale koji prevladavaju u krupnijim frakcijama (MARTINČIĆ i sur., 1990; VDOVIĆ i JURAČIĆ, 1993; PIKELJ, 2010).

Faze pojedinih minerala određene su u uzorku A, te analiza mineralnog sastava pokazuje da se sediment sastoji od kalcita, magnezijskog kalcita, aragonita i kvarca. Karbonatna komponenta sastoji se od kalcita, aragonita i dolomita, a kalcit se u sedimentima pojavljuje kao kalcit ili kao magnezijski kalcit. Kalcit može biti podrijetlom s kopna, jer stijene oko uvale Stupice Male čine vapnenci. S druge strane kalcit može biti i podrijetlom od recentnih ljuštura organizama, dok magnezijski kalcit (visoko- i nisko-magnezijski kalcit) i aragonit definitivno ukazuju na biogeno podrijetlo sedimenta. Organizmi koji svoje skelete grade od kalcita i koji su često pronađeni u sedimentu na površini dna istočnog dijela Jadranskog šelfa su foraminifere, mahovnjaci, mnogočetinjaši, školjkaši i puževi (PIKELJ, 2010). Organizmi koji svoje skelete i ljuštire grade od visoko magnezijskog kalcita, a također su pronađeni u istočnom-jadranskom sedimentu su crvene alge, bodljikaši, foraminifere i mahovnjaci (PIKELJ, 2010). Puževi, školjkaši, neke foraminifere i mnogočetinjaši su organizmi koji svoje ljuštire grade od aragonita i također su prisutni u taložnim okolišima istočnog dijela Jadranskog podmorja (PIKELJ, 2010). U ovom uzorku sedimenta nema dolomita, koji je uz kalcit čest u starijim karbonatnim stijenama. Nastaje u specifičnim uvjetima tijekom dijagenoze kalcita iz visoko-zasićenih slanih otopina, u ograničenim morskim okolišima, kakvih u Jadranskom moru nema. Stoga se smatra da je dolomit u sedimentima Jadranskog mora isključivo terigenog podrijetla (RAVAIOLI i



sur., 2003). Kako na otoku Žirju ni u blizini nema izvora terigenog materijala, vjerojatno je to razlog izostanka dolomita.

Prema PIKELJ (2010) najveći dio siliciklastične komponente nalazi se u sitnozrnastoj frakciji, a ona je terigenog podrijetla i sastoji se najčešće od kvarca, muskovita, plagioklasa, amfibola, piroksena i minerala glina (klorita). Ovakva tvrdnja u skladu je s dobivenim rezultatima, pri čemu se mora napomenuti da je od manje zastupljenih minerala nađen samo kvarc, dok detaljnija analiza minerala glina nije rađena zbog vrlo visokog udjela karbonata u sedimentima. Izvori nekarbonatne komponente mogu biti reliktni pijesci, zatim krške rijeke koje mogu donositi siliciklastičan materijal ukoliko dreniraju područja s naslagama fliša, a izvor mogu biti i same fliške naslage. Kod otoka Žirja vrlo vjerojatno nijedno od ovoga nije slučaj u recentnim uvjetima, a moguće je da je kvarc detektiran u uzorku došao s obližnjeg tla.

Udio organske tvari u sedimentu A iz uvale Stupica Mala iznosi 1,07 %. Sediment je karakteriziran kao umjereno sortirani pjeskoviti šljunak, s visokim udjelom karbonata (78,30 % – 97,62 %), a najzastupljeniji minerali u sedimentu su kalcit, magnezijски kalcit i aragonit. Prema EFTEMEIJER (1994) udio organske tvari u karbonatnim sedimentima je nizak što se slaže s dobivenim rezultatima. U usporedbi s rezultatima mjerenja organske tvari u uvali Svežina na otoku Ižu, gdje se nalazi riblje uzgajalište, te livada vrste *Posidonia oceanica*, u uvali Stupica Mala udio organske tvari je očekivano niži (PUHR i PIKELJ, 2012).

VDOVIĆ i JURAČIĆ (1993) iznose rezultate mjerenja organske tvari u sedimentima sjevernog i srednjeg Jadrana gdje iznosi od 0,8 do 12 %, viši udio je u sitnozrnastim sedimentima, a niži u pijescima. Viši udio organske tvari određen je u sedimentima blizu talijanske obale, ne samo zbog višeg sadržaja minerala glina, nego i zbog visokog donosa materijala rijekom Po. Nakon uklanjanja organske tvari uočena je promjena specifične površine u gotovo svim uzorcima, a do najveće promjene došlo je u uzorcima s visokim udjelom frakcije gline. S obzirom da je i udio minerala glina (ako uopće i jesu prisutni) i općenito sitnozrnatih čestica (mulja) u sedimentu uvale Stupica Mala nizak, očekivano je bilo da i udio organske tvari bude nizak.

Prema PALANSOORIYA i sur. (2020) mobilizacija metala u tlima ovisi o podrijetlu i svojstvima tla (veličina čestica, minerali glina, pH tla, kapacitet izmjene iona, redoks potencijal, sadržaj organske tvari, karbonata i sumpora) koja utječu na sorpcijski kapacitet tla i raspodjelu metala između geokemijskih frakcija, te na taj način kontroliraju pokretljivost metala u tlima. Ovisno o fizičko kemijskim svojstvima, pokretljivost metala može se razlikovati između različitih vrsta tla. Prisutnost minerala glina, metalnih oksida i organske tvari u tlima osigurava

veću površinu za sorpciju potencijalno toksičnih metala (FINZGAR i sur., 2007). Stoga je pokretljivost potencijalno toksičnih metala obično niska u tlima s većom količinom navedenih tvari. Dostupnost organske tvari smanjuje pokretljivost potencijalno toksičnih elemenata u tlima (BRADL, 2004). Prema SALAMUN (2020) sorpcija potencijalno toksičnih metala (Cu, Cd i Zn) veća je u tlima s većim udjelom organske tvari. S obzirom na nizak udio organske tvari u analiziranom sedimentu iz uvale Stupica Mala potencijalno toksični metali trebali bi biti pokretljivi.

## 8.2. Polimerni sastav plastičnih čestica

Snimanjem 71 plastičnog uzorka izdvojenog iz frakcije veće od četiri mm dobiveni su spektri na temelju kojih je zaključeno od kojeg polimera su ti uzorci. U tri skupine polimera razvrstano je 65 uzoraka, a polimerni sastav preostalih šest uzoraka nije definiran. U odnosu na polietilen visoke gustoće, polietilen niske gustoće ima jednu dodatnu vrpca na valnom broju  $1377\text{ cm}^{-1}$ .

Najviše uzoraka, njih 48, određeno je kao polietilen niske gustoće. Prema JUNG i sur. (2017) i na temelju poklapanja vrpca ( $2915\text{ cm}^{-1}$ ,  $2845\text{ cm}^{-1}$ ,  $1467\text{ cm}^{-1}$ ,  $1462\text{ cm}^{-1}$ ,  $1377\text{ cm}^{-1}$ ,  $730\text{ cm}^{-1}$ ,  $717\text{ cm}^{-1}$ ), ali i usporedbom sa spektrima iz interne baze podataka za polietilen niske gustoće, 68 % izdvojenih čestica svrstano je u polietilen niske gustoće. Kod devet uzoraka uočeno je da nedostaje vrpca na  $1467\text{ cm}^{-1}$ , što je vjerojatno zbog degradacije uzoraka u okolišu (Prilog 1).

Prema JUNG i sur. (2017) i na temelju poklapanja vrpca ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ,  $2915\text{ cm}^{-1}$ ,  $2838\text{ cm}^{-1}$ ,  $1455\text{ cm}^{-1}$ ,  $1377\text{ cm}^{-1}$ ,  $1166\text{ cm}^{-1}$ ,  $997\text{ cm}^{-1}$ ,  $972\text{ cm}^{-1}$ ,  $840\text{ cm}^{-1}$ ,  $808\text{ cm}^{-1}$ ), kao i usporedbom sa spektrima iz interne baze podataka za polipropilen 15 uzoraka definirano je kao polipropilen. Udio polipropilenskih uzoraka od svih analiziranih uzoraka iznosi 21 %.

Vrpce dva uzorka, 8 i 5.13, poklapaju se s vrpcama karakterističnim za polistiren ( $3024\text{ cm}^{-1}$ ,  $2847\text{ cm}^{-1}$ ,  $1601\text{ cm}^{-1}$ ,  $1492\text{ cm}^{-1}$ ,  $1451\text{ cm}^{-1}$ ,  $1027\text{ cm}^{-1}$ ,  $649\text{ cm}^{-1}$ ,  $537\text{ cm}^{-1}$ ) (JUNG i sur., 2017). Samo dva uzorka su polistirenskog sastava zato što je većina polistirenskih čestica manja od 4 mm, pa se više polistirenskih čestica nalazi u manjim frakcijama. Udio polistirenskih uzoraka iznosi 3 %. Kod ostalih šest uzoraka, čiji udio iznosi 8 %, nije definirano poklapanje njihovih vrpca s vrpcama polimera, kao ni sa spektrima uzoraka iz interne baze podataka, te stoga njihov polimerni sastav nije određen.

Uzorci se prema boji mogu podijeliti na bijele, crne, plave, žute, crvene te prozirne uzorke. Uzorci su uglavnom fragmenti većih plastičnih uzoraka te je stoga teško odrediti od

kjih predmeta su fragmentirani. Za neke uzorke može se pretpostaviti o kojim uzorcima se radi, uzorak 2 nalikuje na dio koji se nalazi ispod čepa plastične ambalaže, uzorak 3 je vjerojatno štapić od lizalice, a uzorci 5.14, 5.15, 5.17, 5.18 su plastični peleti.

Rezultati koji su dobiveni analizom uzoraka iz uvale Stupica Mala visokog su stupnja slaganja sa rezultatima analize plastičnih uzoraka koji su prikupljeni s pješćanih plaža tijekom provođenja projekta „Sustav upravljanja napuštenom ribarskom opremom u Jadranskoj regiji“ (eng. *Derelict fishing Gear Management System in the Adriatic Region - DeFishGear*) koji ukazuju na to da je najviše uzoraka bilo polietilenskog, zatim polipropilenskog, poliesterterskog, polietilen tereftalatskog, te polistirenskog sastava (TUTMAN i sur., 2017). Najviše uzoraka (68 %) je polietilenskog sastava, a takav rezultat je očekivan jer je PE plastični materijal koji se najčešće koristi pri izradi plastičnih predmeta, ima široku primjenu u raznim industrijama i segmentima (npr. vrećice, folije, razna ambalaža).

Dobiveni rezultati također se poklapaju s rezultatima SUARIA i sur. (2016), PEDROTTI i sur. (2016), te SCHWARZ (2019) prema kojima je najviše plastičnih čestica pronađenih u morima polietilenskog sastava, a slijede polipropilenske i polistirenske čestice.

Šest uzoraka plastike čiji polimerni sastav nije definiran vjerojatno su djelovanjem transporta, valova, morske vode i sunca degradirani u okolišu što je dovelo do promjene u njihovim sastavima. Prema GEWERT i sur. (2015) PE, PP i PS osjetljivi su na promjene u okolišu, prilikom kojih dolazi do pucanja kemijskih veza u glavnom lancu polimera kao posljedica sunčeve svjetlosti. Smanjenjem molekularne težine polimera, dolazi do njihovog usitnjavanja pri čemu se povećava površina koja je izložena daljnjim reakcijama.

Iz materijala koji je prikupljen s plaže iz uvale Stupica Mala ukupno je odvojeno 0,42 g plastičnih čestica po 1 g sedimenta, a iz frakcije > 4 mm odvojeno je 0,47 g plastičnih čestica po 1 g sedimenta.

### 8.3. Maseni udjeli metala

Adsorbirani metali cink (Zn), kadmij (Cd), olovo (Pb) i bakar (Cu) analizirani su na 15 uzoraka plastike, od kojih je 14 uzoraka iz frakcije > 4 mm i to šest uzorka polietilena niske gustoće (LDPE), pet polipropilenskih (PP) uzoraka, jedan polistirenski (PS) uzorak, te dva uzorka kojima vrsta plastike nije određena. Iz frakcije 4 – 2 mm nasumično je odabrano više uzoraka kojima vrsta plastike nije određena, te su oni analizirani kao jedinstven uzorak NO\_4 – 2 mm.

Srednja vrijednost masenog udjela Zn najviša je kod PS uzorka, zatim PP uzoraka, LDPE uzoraka, a najniža je kod uzoraka kojima vrsta plastike nije određena. Srednji maseni udio Zn kod PS uzorka 16 puta je veći nego kod PP uzoraka, 21 puta je veći nego kod LDPE uzoraka, te 48 puta veći nego kod uzoraka kojima vrsta plastike nije određena. Najveći maseni udio Zn od svih analiziranih uzoraka ima uzorak PS\_8, a on iznosi 71,533  $\mu\text{g/g}$ . Kod PP uzoraka ističe se uzorak PP\_4 s masenim udjelom Zn 10,884  $\mu\text{g/g}$  koji je drugi najveći među ispitanim uzorcima. Uzorci kojima vrsta plastike nije određena pokazali su manji srednji maseni udio Zn u odnosu na ostale uzorke, a uzorak NO\_1 ima najmanji maseni udio Zn od svih analiziranih uzoraka koji iznosi 0,670  $\mu\text{g/g}$ .

Srednja vrijednost masenog udjela Cd kod LDPE uzoraka gotovo je ista onoj kod PP uzoraka, zatim slijede uzorci kojima vrsta plastike nije određena kod kojih je srednji maseni udio Cd 4 puta manji nego kod PP uzoraka, a kod PS uzorka maseni udio Cd je za 6 puta manji nego kod LDPE i PP uzoraka. Kod LDPE uzoraka ističe se uzorak LDPE\_9 kod kojeg je maseni udio Cd najveći od svih analiziranih uzoraka, a iznosi 2,825  $\mu\text{g/g}$ . Ako njega izuzmemo iz srednjeg masenog udjela Cd kod LDPE uzoraka, srednji maseni udio Cd bit će najmanji kod LDPE uzoraka, i to 14 puta manji nego kod PP uzoraka, 3 puta manji nego kod uzoraka kojima vrsta plastike nije određena i 2 puta manji nego kod PS uzorka. Kod PP uzoraka ističe se uzorak PP\_BULK 1 s masenim udjelom Cd 1,115  $\mu\text{g/g}$ , koji je drugi po redu najveći od svih analiziranih uzoraka. Iste masene udjele Cd imaju uzorci NO\_1 i LDPE\_0, te uzorci LDPE\_32, LDPE\_BULK 1, LDPE\_BULK2 i NO\_6.

Srednja vrijednost masenog udjela Pb najviša je kod PP uzoraka, zatim kod PS uzorka, LDPE uzoraka, a najniža je kod uzoraka kojima vrsta plastike nije određena. Ako iz srednje vrijednosti masenog udjela Pb izuzmemo uzorak PP\_4 koji iskače zbog najviše vrijednosti, maseni udio Pb kod PP uzoraka biti će drugi po redu. Najveći srednji maseni udio je kod PS uzorka, 2 puta veći nego kod PP uzoraka, 20 puta veći nego kod LDPE uzoraka, te 26 puta veći nego kod uzoraka kojima vrsta plastike nije određena. Kod LDPE uzoraka najveći maseni udio Pb je kod uzorka LDPE\_9, a najmanji je kod uzorka LDPE\_0. Kod uzorka PP\_4 maseni udio Pb najveći je od svih analiziranih uzoraka, a još se ističe uzorak PP\_BULK1 s trećim po redu najvećim masenim udjelom Pb. Kod uzorka PS\_8 maseni udio Pb sličan je masenom udjelu kod uzorka PP\_BULK 1.

Srednja vrijednost masenog udjela Cu najviša je kod PS uzorka, zatim kod PP uzoraka, LDPE uzoraka, a najniža je kod uzoraka kojima vrsta plastike nije određena. Ukoliko iz srednje vrijednost masenog udjela Cu izuzmemo uzorak PP\_13, koji iskače s najvećim masenim

udjelom Cu, srednja vrijednost masenog udjela Cu kod PP uzoraka bit će treća po redu. Najveća je kod PS uzorka, i to 18 puta veća nego kod LDPE uzoraka, 38 puta veća nego kod PP uzoraka te 51 puta veća nego kod uzoraka kojima vrsta plastike nije određena. Maseni udio Cu kod uzoraka NO\_1 gotovo je isti masenom udjelu kod uzorka LDPE\_BULK2, a maseni udio Cu kod uzorka NO\_2 – 4 mm sličan je masenom udjelu Cu kod uzorka PP\_4. Uzorci LDPE\_BULK2, PP\_BULK2 i NO\_1 imaju iste masene udjele Cu.

Uspoređujući srednje vrijednosti masenih udjela metala najviše ima Zn, čija srednja vrijednost masenog udjela iznosi 7,978  $\mu\text{g/g}$ . Zatim slijedi Pb čija je srednja vrijednost masenog udjela 6,619  $\mu\text{g/g}$  (2,527  $\mu\text{g/g}$  ukoliko izuzmemo uzorak PP\_4 kod kojeg je maseni udio Pb značajno veći od ostalih uzoraka). Nakon njega slijedi Cu sa srednjom vrijednošću masenog udjela 2,086  $\mu\text{g/g}$  (1,05  $\mu\text{g/g}$  ukoliko izuzmemo uzorak PP\_13 kod kojeg je maseni udio Cu značajno veći od ostalih uzoraka). Od analiziranih metala adsorbiranim na plastičnim česticama najmanje ima Cd, čija srednja vrijednost masenog udjela iznosi 0,400  $\mu\text{g/g}$  (0,227  $\mu\text{g/g}$  ukoliko izuzmemo uzorak LDPE\_9 kod kojeg je maseni udio Cd značajno veći od ostalih uzoraka).

Ukupan zbroj srednjih vrijednosti masenih udjela svih mjerenih metala (Zn, Cd, Pb i Cu), koji su adsorbirani na pojedinim vrstama plastike, najveći je kod PS uzorka (92,326  $\mu\text{g/g}$ ) i to 42 puta veći od uzoraka kojima vrsta plastike nije određena (2,207  $\mu\text{g/g}$ ), 18 puta veći nego kod LDPE uzoraka (4,603  $\mu\text{g/g}$ ) i 4,2 puta veći nego kod PP uzoraka (22,114  $\mu\text{g/g}$ ).

MARŠIĆ-LUČIĆ i sur. (2018) opisali su rezultate istraživanja razine metala u tragovima (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb i Zn) na plastičnim peletima prikupljenim s dvije pješčane plaže, Zaglav i Milna na otoku Visu. Srednja vrijednost masenog udjela Cd kod analiziranih uzoraka iz uvale Stupica Mala viša je od srednje vrijednosti masenog udjela Cd s peleta prikupljenih s lokacija Zaglav i Milna. Srednja vrijednost masenog udjela Cu s uzoraka iz uvale Stupica Mala viša je od srednje vrijednosti masenog udjela Cu s peleta, no ako iz srednje vrijednosti izuzmemo dvije maksimalne vrijednosti koje iskaču kod uzorka ona će iznositi 0,38  $\mu\text{g/g}$  što je bliže srednjoj vrijednosti Cu s peleta s Visa (0,21  $\mu\text{g/g}$ ). Srednja vrijednost Pb kod uzoraka iz uvale Stupica Mala viša je od srednje vrijednosti masenog udjela Pb s peleta, ako izuzmemo tri najveće vrijednosti srednja vrijednost bit će bliža srednjoj vrijednosti Pb s peleta, no i dalje viša. Srednja vrijednost Zn kod uzoraka iz uvale Stupica Mala viša je od srednje vrijednosti masenog udjela Zn s peleta, no ako izuzmemo dvije maksimalne vrijednosti srednja vrijednost iznositi će 2,87  $\mu\text{g/g}$  što je vrlo slično srednjoj vrijednosti Zn s peleta na Visu (2,08  $\mu\text{g/g}$ ). Srednje vrijednosti masenih udjela Cd, Cu, Pb i Zn koje su analizirane s plastičnih čestica iz uvale Stupica Mala više su od srednjih vrijednosti masenih udjela analiziranih s peleta prikupljenih

na otoku Visu, no neki uzorci imaju slične vrijednosti. Dobiveni rezultati analize masenih udjela s uzoraka iz uvale Stupica Mala u globalu se slažu s analiziranim uzorcima s Visa, osim nekoliko iznimaka kod uzoraka iz Stupice Male koji imaju više masene udjele metala.

BRADNEY i sur. (2019) u preglednom članku navode rezultate analize metala u tragovima, iz članka HOLMES i sur. (2012), s plastičnih peleta prikupljenih s četiri plaže u JZ Engleskoj. Najviše srednje vrijednosti masenih udjela za Cu, Zn i Pb pronađene na jednoj lokaciji iznosile su za Cu: 0,0013  $\mu\text{g/g}$ , Zn: 0,023  $\mu\text{g/g}$ , Pb: 0,002  $\mu\text{g/g}$ . Srednje vrijednosti metala s uzoraka iz uvale Stupica Mala više su od srednjih vrijednosti masenih udjela s plastičnih peleta s navedene lokacije u JZ Engleskoj. Razlozi viših masenih udjela mogu biti razni, a moguće je i da izloženost izvorima metala nije jednaka na opisanim lokalitetima u Engleskoj u odnosu na otok Žirje.

TURNER i HOLMES (2015) zaključili su da plastične čestice koje su izložene vremenskim prilikama, odnosno nalaze se već dulje vrijeme u okolišu, adsorbiraju veće količine metala u odnosu na plastične čestice koje su tek nedavno ušle u okoliš. Prema BRENNECKE i sur. (2016) veličina čestica je također važan faktor u adsorpciji metala. Manje plastične čestice imaju veću specifičnu površinu stoga i veću mogućnost adsorpcije metala u tragovima.

MATEKALO (2021) u diplomskom radu navodi masene udjele metala adsorbirane na površini čestica mikroplastike iz sedimenta plaže Mala Martinska kod Šibenika. Srednji maseni udjeli Zn: 52,25  $\mu\text{g/g}$ , Cd: 0,16  $\mu\text{g/g}$ , Pb: 12,14  $\mu\text{g/g}$  i Cu: 13,39  $\mu\text{g/g}$  koji su analizirani s mikroplastičnih čestica prikupljenih na plaži Mala Martinska viši su od srednjih masenih udjela Zn: 7,978  $\mu\text{g/g}$ , Cd: 0,077  $\mu\text{g/g}$ , Pb: 6,619  $\mu\text{g/g}$  i Cu: 2,086  $\mu\text{g/g}$  analiziranih s plastičnih čestica prikupljenih na plaži u uvali Stupica Mala. Plaža Mala Martinska nalazi se u estuariju rijeke Krke, nasuprot grada Šibenika u kojem se nalazi trajektna luka kao i industrijska zona. Smatra se antropogeno opterećenom, dok otok Žirje to nije, pa se rezultati slažu s time. Svakako je i pitanje koje su od analiziranih čestica, u Šibenskom zaljevu ili na otoku Žirju, provele dulje vrijeme u morskom okolišu i na taj način im je bila omogućena dulja izloženost i dulje vrijeme za nakupljanje metala.

## 9. ZAKLJUČAK

Granulometrijskom i geokemijskom analizom tri uzorka sedimenta A (gornja plimna zona), B (donja plimna zona) i C (morski uzorak) iz uvale Stupica Mala, na otoku Žirju, utvrđeno je:

- Sva tri uzorka pripadaju strukturnoj grupi pjeskovitog šljunka.
- Udio šljunka smanjuje se od uzorka A prema uzorku C, odnosno od kopna prema moru, a udjeli pijeska i mulja se povećavaju. Smanjenje veličine zrna krećući se od plaže prema moru očekivano je i ukazuje na to da je materijal na plaži velikim dijelom nastao trošenjem stijena s kopna.
- Rezultati određivanja udjela karbonata u navedenim uzorcima sedimenta pokazuju raspon od 55,50 % do 99,36 %. Udio karbonata smanjuje se sa smanjenjem veličine zrna. Obala Jadranskog mora izgrađena je od karbonatnih stijena stoga je i očekivan visok udio karbonatne komponente.
- Prisutni minerali u sedimentu A navedeni prema zastupljenosti su kalcit, magnezijски kalcit, aragonit i kvarc što je u skladu s vrstom stijena koje izgrađuju istraživano područje.
- Udio organske tvari u sedimentu A iznosi 1,07 %, te je on u skladu s veličinom zrna sedimenta i njegovim mineralnim sastavom.

Analizom polimernog sastava 71 uzorka plastičnih čestica izdvojenih iz materijala s plaže iz frakcije veće od 4 mm dobiveni su sljedeći rezultati:

- Glavnina čestica u frakciji > 4 mm je sastava polietilena niske gustoće (LDPE): 68 %, slijede polipropilenske čestice (PP): 21 %, neodređeni uzorci: 8 %, te polistirenske čestice (PS): 3 %.
- Kod šest uzoraka čiji polimerni sastav nije određen, nije definirano poklapanje vrpca s vrpcama nekog od polimera.

Analizom adsorbiranih metala na 15 plastičnih čestica utvrđeno je:

- Maseni udjeli metala variraju ovisno o vrsti plastike, a najveći afinitet prema analiziranim metalima ima polistirenski uzorak, slijede polipropilenski te polietilenski uzorci niske gustoće.
- Uspoređujući srednje vrijednosti masenih udjela metala najviše ima Zn, zatim Pb, Cu, te Cd.

- Zn se ističe kao element koji ima 7 puta veći afinitet za LDPE uzorke u odnosu na elemente Cu, Pb i Cd. Kod PP uzoraka najveći afinitet je zabilježen za Pb, koji je čak 30 puta veći nego kod LDPE uzoraka, prate ga Zn i Cu, dok Cd ima slične vrijednosti kao i kod LDPE uzoraka. Kod PS uzorka najveći afinitet je zabilježen za Zn i to 21 puta veći nego kod LDPE uzoraka i 16 puta veći nego kod PP uzoraka. Prati ga Pb čija vrijednost je 1,5 puta manja nego kod PP uzoraka, a 20 puta veća nego kod LDPE uzoraka. Slijedi Cu sa afinitetom 18 puta većim nego kod LDPE uzoraka i 3 puta većim nego kod PS uzorka. Afinitet za Cd je 6 puta manji kod PS uzorka nego kod LDPE i PP uzoraka.
- Analizirani metali u malim količinama mogu biti prisutni u plastičnim uzorcima od same njihove proizvodnje, jer se koriste kako bi se poboljšala svojstva plastike ili se mogu adsorbirati iz okolnog okoliša. U uvali Stupica Mala okolno tlo i stijene izgrađene su od karbonatnih stijena koje po prirodi nisu akumulator kao ni mogući izvor metala, stoga su metali vjerojatno podrijetlom ili s plastičnih čestica ili su adsorbirani iz morske vode.



## 10. LITERATURA

- BERNARD, A. (2008): Cadmium & its adverse effects on human health, *The Indian Journal of Medical Research*, Volume 128, 557 – 564.
- BLAŠKOVIĆ, A., FASTELLI, P., ČIŽMEK, H., GUERRANTI, C., RENZI, M. (2016): Plastic litter in sediments from the Croatian marine protected area of the natural park of Telaščica bay (Adriatic Sea), *Marine Pollution Bulletin* 114, 1 – 4.
- BLOTT, S. J., PYE, K. (2008): GRADISTAT Version 6.0: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments
- BRADL, H.B. (2004): Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *Journal of Colloid and Interface Science* 227, 1 – 18.
- BRADNEY, L., WIJESSEKARA, H., PALANSOORIYA, K.N., OBADAMUDALIGE, N., BOLAN, N.S., OK, Y.S., RINKLEBE, J., KIM, K.H., KIRKHAM, M.B. (2019): Particulate plastics as a vector for toxic trace-element uptake by aquatic and terrestrial organisms and human health risk, *Environment International*, Volume 131, 1 – 18.
- BRENNECKE, D., DUARTE, B., PAIVA, F., CAÇADOR, I., CANNING-CLODE, J. (2016): Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment, *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 178, 189 – 195.
- CUCULIĆ, V. (1994): Adsorpcija kadmija (II), olova (II) i bakra (II) iz morske vode na površine kvarca, stakla i nalgana, IRB, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Diplomski rad, 48 str.
- DE BOER, W.F. (2007): Seagrass-sediment interactions, positive feedbacks and critical thresholds for occurrence, a review, *Hydrobiologia* 591, 5 – 24.
- DEMAYO, A., TAYLOR, M.C., TAYLOR, K.W., HODSON, P.V., HAMMOND, P.B. (1982): Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife plants, and livestock, *C R C Critical Reviews in Environmental Control*, 12:4, 257 – 305.
- EISLER, R. (1993): Zinc Hazards of Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review
- ERFTEMEIJER, P.L.A. (1994): Differences in nutrient concentrations and resources between seagrass communities on carbonate and terrigenous sediments in South Sulawesi, Indonesia, *Bulletin of Marine Science* 54, 403 – 419.

- FAJKOVIĆ, H., CUKROV, N., KWOKAL, Ž., PIKELJ, K., HULJEK, L., KOSTANJŠEK, I., CUCULIĆ, V. (2021): Correlation of microplastic type and metal association: Croatian coast case study (Žirje Island), EGU General Assembly 2021, online, 19-30 April 2021, EGU21-1022, <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu21-1022>, 2021.
- FOLK, R.L. & WARD, W.C. (1957): Brazos river bay: a study in the significance of grain size parameters, *Journal of Sedimentary Petrology* 27, 3 – 26.
- FINŽGAR, N., TLUSTOŠ, P., LEŠTAN, D. (2007): Relationship of soil properties to fractionation, bioavailability and mobility of lead and zinc in soil, *Plant Soil and Environment* 53(5), 225 – 238.
- GEWERT, B., PLASSMANN, M.M., MACLEOD, M. (2015): Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment, *Environmental Science: Processes & Impacts*
- HOLMES, L.A., TURNER, A., THOMPSON, R.C. (2014): Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions, *Marine Chemistry* 167, 25 – 32.
- JAMBECK, J.R., GEYER, R., WILCOX, C., SIEGLER, T.R., PERRYMAN, M., ANDRADY, A., NARAYAN, R., LAVANDER LAW, K. (2015): Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science* 347 (6223), 768 – 771.
- JUNG, M.R., HORGEN, D.F., ORESKI, S.V., RODRIGUEZ, C.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, 704 – 716.
- KLARIĆ, A. (2019): Karakterizacija mikroplastike iz sedimenta plaže, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Diplomski rad, 52 str.
- KOLLER, M., SALEH, H.M. (2018): Introductory Chapter: An Introduction to Trace Elements, *Trace Elements – Human Health and Environment*, 3 – 7.
- KOVAČIĆ, M., MARKOVIĆ, F.: Petrologija sedimenata, Prirodoslovno-matematički fakultet, MPZ, predavanja iz kolegija Petrologija sedimenata
- KORBAR, T. (2009): Orogenic evolution of the External Dinarides in the NE Adriatic region: a model constrained by tectonostratigraphy of Upper Cretaceous to Paleogene carbonates. *Earth-Science Reviews*, 96(4), 296 – 312.

- LEE, J.G., MOREL, F.M.M. (1995): Replacement of zinc by cadmium in marine phytoplankton, *Marine ecology progress series*, Volume 127, 305 – 309.
- LEVIT, S.M. (2010): A Literature Review of Effects of Cadmium on Fish, The Nature Conservancy
- MAĐERIĆ, S. (2016): FT-IR analiza polimernih materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Završni rad, 63 str.
- MAGAŠ, D., FARIČIĆ, J., SURIĆ, M., (2003): Prirodno-geografske odrednice razvitka otoka Kaprija, Kakna i pripadajućih otočića, *Geoadria*, Volumen 8/2, 45 – 66.
- MAGAŠ, N. & MARINČIĆ, S. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za listove Split K33–21 i Primošten K33–20. – Institut za geološka istraživanja, Zagreb, (1967); Savezni geološki institut, Beograd, 47 str.
- MAJCEN, Ž., KOROLIJA, B., SOKAČ, B., NIKLER, L. (1967): Osnovna geološka karta SFRJ, List Zadar, 1:100 000, L 33-129, Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki savez, Beograd
- 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.
- MARET, W. (2016): The Metals in the Biological Periodic System of the Elements: Concepts and Conjectures, *Review*, *International Journal of Molecular Sciences*, 17, 66, 1 – 8.
- 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., BRANICA, M. (1990): Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments, The Limski kanal (North Adriatic Sea), *The Science of the Total Environment* 95, 201 – 215.
- MATEKALO, R. (2021): Koncentracije metala u tragovima u morskoj vodi i na mikroplastici u sedimentu plaže Mala Martinska kod Šibenika, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Diplomski rad, 100 str.
- MISTRI, M., INFANTINI, V., SCOPONI, M., GRANATA, T., MORUZZI, L., MASSARA, F., DE DONARI, M., MUNARI, C. (2018): Microplastics in marine sediments in the area of Pianosa Island (Central Adriatic Sea), *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, 805 – 809.

- MUNARI, C., SCOPONI, M., MISTRI, M. (2017): Plastic debris in the Mediterranean Sea: Types, occurrence and distribution along Adriatic shorelines, *Waste management*, Volume 67, 385 – 391.
- NIAOUNAKIS, M. (2017): Management of marine plastic debris, 1 – 40.
- PALANSOORIYA, K.N., SHAHEEN, S.M., CHEN, S.S., TSANG, D.C.W., HASHIMOTO, Y., HOU, D., BOLAN, N.S., RINKLEBE, J., OK, Y.S. (2020): Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review, *Environmental International* 134, 29 str.
- PEREŠIN, A. (2015): Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Završni rad, 85 str.
- PILJAC, I. (2010): Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, 535 – 550.
- PIKELJ, K. (2010): Sastav i porijeklo površinskih sedimenata dna istočne strane Jadranskog mora, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Doktorska disertacija, 239 str.
- PIKELJ, K., JURAČIĆ, M. (2013): Eastern Adriatic coast (EAC): Geomorphology and coastal vulnerability of a karstic coast. *Journal of Coastal Research*, 29(4), 944 – 957.
- POPOVIĆ, Z. (1999): Infracrvena spektroskopija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zavod za opću i anorgansku kemiju, skripta
- PEDROTTI, M.L., PETIT, S., ELINEAU, A., BRUZAUD, S., CREBASSA, J-C., DUMONTET, B., MARTI, E., GORSKY, G., CÓZAR, A. (2016): Changes in the Floating Plastic Pollution of the Mediterranean Sea in Relation to the Distance to Land, 14 str.
- PUHR, K., PIKELJ, K. (2012): The effect of *in situ* shading on a *Posidonia oceanica* meadow situated within a fish farm induced moderately nutrient enriched environment, *Marine pollution bulletin* 64, 1537 – 1548.
- RAVAIOLI, M., ALVISI, F., MENEGAZZO VITTURI, L. (2003): Dolomite as a tracer for sediment transport and deposition on the northwestern Adriatic continental shelf (Adriatic Sea, Italy), *Continental Shelf Research* 23, 1359 – 1377.
- RIĐANOVIĆ, J. (2002): Geografija mora, Zagreb: Hrvatski Zemljopis, Naklada Dr. Feletar, 214 str.

RUNKO LUTTENBERGER, L. (2018): Challenges on Marine Litter Issues in the Adriatic, Pregledni članak, Pomorski zbornik *Posebno izdanje*, 89 – 103.

RUJNIĆ-SOKELE, M. (2015): Plastični otpad – globalni ekološki problem, *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, Volume 36 No. 1 – 2

SALAMUN, A. (2020): Sorpcija potencijalno toksičnih metala i mineraloške karakteristike tla na području vodocrpilišta Velika Gorica, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Diplomski rad, 46 str.

SCHWARZ, A. E., LIGTHART, T. N., BOUKRIS, E., & VAN HARMELEN, T. (2019): Sources, transport, and accumulation of different types of plastic litter in aquatic environments: A review study. *Marine Pollution Bulletin*, 143, 92 – 100.

ŠKORIĆ, I. (2016): Molekulska spektroskopija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, nastavni tekst

SOLOMON, F. (2009): Impacts of Cooper on Aquatic Ecosystems and Human Health, *Environmental & Communities*, 25 – 28.

SRESAR, V. (2015): Ispitivanje oksidacijskih svojstava kompleksa bakra sa Schiffovom bazom uporabom diferencijalne pulsne voltometrije, Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Završni rad, 20 str.

SUARIA, G., AVIO, C.G., MINEO, A., LATTIN, G.L., MAGALDI, M.G., BELMONTE, G., MOORE, C.J., REGOLI, F., ALIANI, S. (2016): The Mediterranean Plastic Soup: synthetic polymers in Mediterranean surface waters, *Scientific Reports*, 10 str.

TIBLJAŠ, D. (2006): Determinativne metode u mineralogiji i petrologiji, Osnove elementne i fazne analize, Prirodoslovno-matematički fakultet, Mineraloško-petrografski zavod, predavanja za kolegije

TONC, B. (2015.): Michelsonov interferometar, Odjel za fiziku, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Diplomski rad, 39 str.

TURNER, A., HOLMES, L.A. (2015): Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water, *Environmental Chemistry* 15(5)

TUTMAN, P., BOJANIĆ VAREZIĆ, D., PRVAN, M., BOŽANIĆ, J., NAZLIĆ, M., ŠILJIĆ, J., PAVIČIĆ, M. (2017): Integrirano planiranje u cilju smanjivanja utjecaja morskog otpada, Projekt DeFishGear, *Tehnoeko* (2017) 2 – 11.

VDOVIĆ, N., BIŠĆAN, J., JURAČIĆ, M. (1991): Relationship between specific surface area and some chemical and physical properties of particulates: study in the northern Adriatic, *Marine Chemistry* 36, 317 – 328.

VDOVIĆ, N., JURAČIĆ, M. (1993): Sedimentological and Surface Characteristics of the Northern and Central Adriatic Sediments, *Geologica Croatica* 46/1, 157 – 163.

VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIĆ, I., MATIČEC, D. (2002): The karst Dinarides are composed of relics of a single Mesozoic platform: facts and consequences, *Geologica Croatica* 55(2), 171 – 183.



VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIĆ, I., MATIČEC, D. (2005): Evolution of the Adriatic carbonate platform: palaeogeography, main events and depositional dynamics, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 220(3-4), 333 – 360.

ZERI, C., ADAMOPOULOU, A., BOJANIĆ VAREZIĆ, D., FORIBUONI, T., KOVAČ VIRŠEK, M., KRŽAN, A., MANDIĆ, M., MAZZIOTI, C., PALATINUS, A., PETERLIN, M., PRVAN, M., RONCHI, F., SILJIC, J., TUTMAN P., VLACHOGIANNI, TH. (2018): Floating plastics in Adriatic waters (Mediterranean Sea): From the macro- to micro-scale, *Marine Pollution Bulletin* 136, 341 – 350.

## 11. INTERNETSKI IZVORI

- [1] <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20181212STO21610/plasticni-otpad-i-reciklaza-u-eu-u-cinjenice-i-brojke> (pristupljeno 22.10.2020.)
- [2] [https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL\\_web\\_version\\_Plastics\\_the\\_facts2019\\_14102019.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf) (pristupljeno 22.10.2020.)
- [3] <https://alansfactoryoutlet.com/how-long-does-it-take-plastics-to-break-down/> (pristupljeno 25.04.2021.)
- [4] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/hr/LSU/?uri=CELEX:32019L0904> (pristupljeno 2.12.2020.)
- [5] <https://hr.wikipedia.org/wiki/%C5%BDirje> (pristupljeno 24.10.2020.)
- [6] <https://webapp.navionics.com/#boating@6&key=c%60vvGs%7Do%60B> (pristupljeno 22.10.2020.)
- [7] <http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Podjela%20polimeria.pdf> (pristupljeno: 10.12.2020.)
- [8] <https://www.komunalac-kc.hr/wp-content/uploads/2019/02/Vrste-plastike-i-kako-se-reciklira.pdf> (pristupljeno 11.12.2020.)
- [9] <https://courses.lumenlearning.com/geology/chapter/reading-abundance-of-elements-in-earths-crust/> (pristupljeno 25.04.2021.)
- [10] [https://www.phy.uniri.hr/files/nastava/stranice\\_kolegija/fizicki\\_praktikum\\_IV\\_ECTS\\_6/8%20Spektroskopija.pdf](https://www.phy.uniri.hr/files/nastava/stranice_kolegija/fizicki_praktikum_IV_ECTS_6/8%20Spektroskopija.pdf) (pristupljeno 15.12.2020.)
- [11] <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektromagnetski+spektar> (pristupljeno 7.11.2020.)
- [12] [https://hr.wikipedia.org/wiki/Suradnik:Oskar\\_Stepan%C4%8Di%C4%87/Stranica\\_za\\_vje%C5%BEbanje](https://hr.wikipedia.org/wiki/Suradnik:Oskar_Stepan%C4%8Di%C4%87/Stranica_za_vje%C5%BEbanje) (pristupljeno 11.11.2020.)
- [13] [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013\\_06\\_80\\_1659.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1659.html), Članak 4. (pristupljeno 22.10.2020.)

## 12. POPIS SLIKA U TEKSTU

Slika 1. Geografski položaj otoka Žirja na karti Hrvatske (FAJKOVIĆ i sur., 2021).....	4
Slika 2. Karta južnog dijela otoka Žirja s označenom uvalom Stupica Mala te označenim izobatama (Nacrtano prema Internetskom izvoru 6).....	5
Slika 3. Otok Žirje na OGK List Šibenik K33–8 i na OGK List Primošten K33–20 ..... (MAMUŽIĆ, 1975; MAGAŠ I MARINČIĆ, 1973).....	7
Slika 4. Geološka karta otoka Žirja (pojednostavljeno prema MAMUŽIĆ, 1975; MAGAŠ i MARINČIĆ, 1973). Legenda: ts - crvenica, $K_2^3$ - vapnenci s rijetkim proslojcima dolomita (turon), $K_2^{1,2}$ - pločasti vapnenci cenomana,  rasjed bez oznake karaktera,  os antiklinale. ....	7
Slika 5. Vrste plastike s prikazom predmeta za čiju proizvodnju se najčešće koriste (Internetski izvor 8). ....	10
Slika 6. Područje istraživanja s označenim lokacijama uzorkovanja (BLAŠKOVIĆ i sur., 2016). ....	18
Slika 7. Lokacije uzorkovanja, plaže Zaglav (1) i Milna (2) na otoku Visu, središnji dio Jadranskog mora (MARŠIĆ-LUČIĆ i sur., 2016). ....	23
Slika 8. Uvala Stupica Mala na otoku Žirju. ....	26
Slika 10. Standardna Retsch ASTM sita na Fritchs Analysette tresilici, Geološko-paleontološki zavod PMF-a. ....	28
Slika 11. SediGraph 5100, Geološko-paleontološki zavod PMF-a.....	29
Slika 12. Scheibler-ova aparatura za kalcimetru, Mineraloško-petrografski zavod PMF-a. ...	31
Slika 13. Spektar elektromagnetskih valova s istaknutim dijelom vidljive svjetlosti valne duljine od 400 do 750 nm (Internetski izvor 11).....	34
Slika 14. Slikovni prikaz simetrične i asimetrične vibracije istezanja (ŠKORIĆ, 2016).....	35
Slika 15. Slikovni prikaz vibracija deformacije: a. njihanje, b. deformacija u ravnini, c. uvijanje, d. mahanje (POPOVIĆ, 1999).....	35
Slika 16. Shematski prikaz rada FTIR uređaja (Internetski izvor 12).....	36
Slika 17. Tensor 27 spektrometar za snimanje FTIR spektra u ATR-u, Mineraloško-petrografski zavod PMF-a. ....	37



Slika 18. Metrohm Autolab modularni potenciostat/galvanostat PGSTAT204 i VA Stand 663 troelektrodni sustav korišten za analizu adsorbiranih metala na plastičnim česticama, Institut Ruđer Bosković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Laboratorij za fizičku kemiju tragova.....	38
Slika 19. Priprema uzoraka u kvarcnim kivetama.....	41
Slika 20. Grafički prikaz udjela šljunka, pijeska, praha i gline u analiziranim uzorcima.....	43
Slika 21. Folkov trokomponentni dijagram za uzorke A, B i C.....	44
Slika 22. Kumulativna granulometrijska krivulja za uzorke A, B i C.....	44
Slika 23. Grafički prikaz udjela karbonatne komponente u uzorcima A, B i C.....	45
Slika 24. Rentgenogram za uzorak sedimenta A iz uvale Stupica Mala.....	46
Slika 25. Uzorci 0 – 10.....	47
Slika 26.a i 26.b Lijevo su uzorci 11 – 22, desno su uzorci 23 i 24.....	48
Slika 27. Uzorci 25 – 33.....	48
Slika 28.a i 28.b Lijevo su uzorci 2.0 – 2.11, desno je uzorak 2.31.....	48
Slika 29.a i 29. b Lijevo su uzorci 3. – 3.5, desno su uzorci 4.0 i 4.1.....	48
Slika 30. Uzorci 5.0 – 5.18.....	49
Slika 31. FT-IR spektar uzorka 3 određenog kao polipropilen.....	49
Slika 32. a Grafički prikaz masenog udjela Zn na pojedinim plastičnim uzorcima većim od 4 mm i jedne frakcije 4 – 2 mm.....	52
Slika 32. b Grafički prikaz masnog udjela Cd na pojedinim plastičnim uzorcima većim od 4 mm i jedne frakcije 4 – 2 mm.....	53
Slika 32. c Grafički prikaz masenog udjela Pb na pojedinim plastičnim uzorcima većim od 4 mm i jedne frakcije 4 – 2 mm.....	53
Slika 32. d. Grafički prikaz masenog udjela Cu na pojedinim plastičnim uzorcima većim od 4 mm i jedne frakcije 4 – 2 mm.....	54
Slika 33. Voltamogram za uzorak PS_8 na kojem se očitavaju visine vrhova oksidacijskih valova Cu, Pb i Cd.....	54
Slika 34. Voltamogram za uzorak PS_8 na kojem se očitava visina vrha oksidacijskog vala Zn.....	55

Slika 35. Pravac dobiven nakon mjerenja sa standardnim dodacima kod uzorka PS\_8 za Pb iz kojeg se očitava koncentracija metala u otopini (StandAdd „software“ kreiran na IRB-u, dr.sc. D. Omanović). ..... 55

### 13. POPIS TABLICA U TEKSTU

Tablica 1. Vrste plastike, njihova gustoća i najčešći način upotrebe .....	13
Tablica 2. Maseni udio metala u tragovima s plastičnih peleta u sedimentu prikupljenom s plaža Zaglav (Z 1, Z 2, Z 3 – jesen, Z 5, Z6, Z 7 – proljeće) i Milna (M 1) (MARŠIĆ-LUČIĆ i sur.,2016).....	24
Tablica 3. Prikaz masa izvaganog materijala iz četiri frakcije s masenim udjelima plastičnih čestica u izdvojenom materijalu. ....	27
Tablica 4. Prikaz oznaka uzoraka analiziranih na adsorbirane metale, kivete u kojima su bili pojedini uzorci, polimerni sastav te masa svakog uzorka. ....	40
Tablica 5. Prikaz uzoraka s udjelima šljunka, pijeska, praha i gline.....	43
Tablica 6. Granulometrijski parametri za uzorke A, B i C.....	44
Tablica 7. Udio karbonatne komponente u uzorcima A, B i C. ....	45
Tablica 8. Udio organske tvari u sedimentu.....	46
Tablica 9. Prikaz tri skupine polimera kojima pripadaju analizirani uzorci, vrpce jednog reprezentativnog uzorka korištene za identifikaciju vrste polimera, apsolutni i relativni intenzitet vrpce te vrste vibracija na vrpcama.....	50
Tablica 10. Prikaz mase pojedinog uzorka u gramima, te masenog udjela metala Zn, Cd, Pb i Cu izraženog u $\mu\text{g/g}$ ( $\mu\text{g}$ metala/g uzorka), (+/- su 95 % granice pouzdanosti mjerenja). ....	51

**PRILOG 1**

Tablice s valnim brojevima vrpce ( $\text{cm}^{-1}$ ) svakog uzorka korištenih za identifikaciju vrste polimera

Tablica 1. Valni brojevi vrpce uzoraka određenih kao polietilen niske gustoće (LDPE)

Uzorak 0.	Uzorak 9.	Uzorak 12.	Uzorak 15.	Uzorak 16.
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )
2914.6625	2914.6505	2915.0735	2914.7183	2914.7508
2847.5837	2847.0264	2847.6967	2847.6117	2847.6124
1470.7897	1471.4430	1470.6381	1470.9846	1471.0536
1461.8308	1461.4299	1462.8652	1461.9007	1461.8776
1376.2911	1376.3186	1376.4088	1376.6793	1376.6449
729.4528	729.5781	729.1477	729.5903	729.6287
717.3381	718.2529	718.7920	718.0655	718.1241

Tablica 2. Valni brojevi vrpce uzoraka određenih kao polietilen niske gustoće (LDPE)

Uzorak 17.	Uzorak 18.	Uzorak 19.	Uzorak 20.	Uzorak 21.
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )
2916.1154	2915.4461	2915.7250	2915.1985	2915.13
2848.5240	2848.0506	2848.2980	2847.8806	2847.8227
1472.0363	1470.7678	1470.6176	1471.3326	1471.5266
1462.0363	1462.2411	1463.3080	1461.8275	1462.0596
1375.1564	1376.5468	1376.2400	1377.1261	1375.6595
729.1240	729.3335	728.9799	729.6897	729.6435
718.8693	718.4078	718.0425	718.1326	718.2044

Tablica 3. Valni brojevi vrpce uzoraka određenih kao polietilen niske gustoće (LDPE)

Uzorak 22.	Uzorak 23.	Uzorak 24.	Uzorak 25.	Uzorak 26.
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )
2915.1860	2915.8223	2915.1897	2915.8973	2915.9526
2847.8566	2848.3743	2847.7882	2848.2650	2848.3004
1470.9609	1468.4202			1470.6499
1461.8649	1461.9400	1461.9419	1463.4451	1461.9299
1376.5856	1376.0269	1377.0786	1377.7862	1375.6771
729.4437	729.0985	729.2678	729.1720	729.5844
717.8850	718.4191	718.2932	719.2537	718.0243

Tablica 4. Valni brojevi vrpce uzoraka određenih kao polietilen niske gustoće (LDPE)

Uzorak 27.	Uzorak 28.	Uzorak 29.	Uzorak 30.	Uzorak 31.
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )
2914.8967	2915.4297	2915.7766	2915.3806	2914.9327
2847.8318	2848.0037	2848.0848	2847.7096	2847.9213
1471.1459	1472.0000		1471.1073	1470.4893
1462.8473	1464.5268	1462.0099	1461.9814	1463.4418
1375.8386	1375.3322	1375.5907	1376.3459	1375.7435
729.5056	729.5748	729.6365	729.6212	728.9709
717.5111	718.3497	718.5234	718.8109	718.2492

Tablica 5. Valni brojevi vrpce uzoraka određenih kao polietilen niske gustoće (LDPE)

Uzorak 32.	Uzorak 2.0	Uzorak 2.1	Uzorak 2.2	Uzorak 2.3
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )
2914.9327	2915.6917	2915.1137	2915.3134	2915.5279
2847.9213	2848.3081	2847.7436	2847.8810	2848.0139
1470.4893	1469.9335	1470.8474	1470.9006	1470.5300
1463.4418	1462.7769	1462.7277	1462.0973	1462.5147
1375.7435	1376.4985	1375.8466	1375.9980	1376.1058
728.9709	728.7063	729.0524	729.0731	728.8080
718.2492	717.7065	718.4530	718.4535	718.2748

Tablica 6. Valni brojevi vrpce uzoraka određenih kao polietilen niske gustoće (LDPE)

Uzorak 2.4	Uzorak 2.5	Uzorak 2.6	Uzorak 2.8	Uzorak 2.9
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )
2915.2814	2915.2962	2915.3385	2915.3387	2915.5965
2847.6097	2847.9213	2847.5587	2847.8457	2848.0204
1470.9369		1471.3262	1470.5578	
1461.9972	1462.3675	1462.0622	1462.1721	1462.0968
1375.6997	1376.7358	1375.5008	1376.3893	1376.4549
729.1374	728.7244	729.4300	729.1621	728.9811
718.3610	718.3325	718.9010	718.6157	718.4999

Tablica 7. Valni brojevi vrpce uzoraka određenih kao polietilen niske gustoće (LDPE)

Uzorak 2.10	Uzorak 2.11	Uzorak 2.31	Uzorak 3.0	Uzorak 3.1
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju (cm <sup>-1</sup> )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju (cm <sup>-1</sup> )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju (cm <sup>-1</sup> )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju (cm <sup>-1</sup> )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju (cm <sup>-1</sup> )
2916.6581	2916.1156	2915.9396	2914.8972	2914.9376
2848.6033	2848.5029	2848.3330	2847.7014	2847.6272
		1488.1890	1471.3138	1471.2646
1461.9567	1462.0777	1462.6950	1461.5462	1461.7338
1375.7633	1376.0194	1375.9010	1376.1811	1376.3304
729.0484	728.7553	728.1799	729.5717	729.5312
719.2010	717.9758	718.3090	717.7574	718.0505

Tablica 8. Valni brojevi vrpce uzoraka određenih kao polietilen niske gustoće (LDPE)

Uzorak 3.2	Uzorak 3.3	Uzorak 3.4	Uzorak 3.5	Uzorak 4.0
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju (cm <sup>-1</sup> )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju (cm <sup>-1</sup> )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju (cm <sup>-1</sup> )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju (cm <sup>-1</sup> )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju (cm <sup>-1</sup> )
2915.4030	2915.3039	2915.1645	2914.9430	2915.2242
2847.9178	2848.0572	2847.6900	2847.9328	2847.9096
1471.2424	1470.0536	1471.4329	1469.8949	1471.1311
1461.6966	1463.2158	1461.6241	1462.8744	1462.8902
1376.2273	1376.5232	1376.3033	1376.6889	1376.1122
729.4889	728.6752	729.5197	728.6955	729.2661
718.0983	718.5474	718.0681	717.8772	718.7400

Tablica 9. Valni brojevi vrpce uzoraka određenih kao polietilen niske gustoće (LDPE)

Uzorak 4.1	Uzorak 5.0	Uzorak 5.1	Uzorak 5.5	Uzorak 5.6
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )
2915.0589	2914.8437	2915.2490	2915.3156	2915.3528
2847.7825	2847.3374	2847.8449	2848.0060	2848.0133
1470.8778	1471.7870	1471.4331	1470.5147	
1462.6625	1461.8647	1461.5591	1463.4006	1462.4904
1376.0178	1375.2712	1376.3170	1375.7576	1376.9587
729.1395	729.7904	729.6508	728.9676	728.8680
718.0801	718.5804	718.0340	718.6336	718.6814

Tablica 10. Valni brojevi vrpce uzoraka određenih kao polietilen niske gustoće (LDPE)

Uzorak 5.9	Uzorak 5.10	Uzorak 5.15
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )
2915.7467	2915.5373	2915.2335
2848.2734	2848.1092	2847.8932
	1470.4547	
1463.1289	1462.0596	1462.8935
1376.6663	1376.2501	1376.7429
728.4956	729.1729	728.6837
717.8927	717.5490	718.9514



Tablica 11. Valni brojevi vrpce uzoraka određeni kao polipropilen (PP)

Uzorak 3.	Uzorak 4.	Uzorak 5.	Uzorak 7.	Uzorak 10.
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )
2950.3710	2949.8292	2950.8577	2950.1212	2950.4966
2916.8129	2917.3350	2917.3323	2917.5095	2917.4543
2837.6865	2838.5800	2838.0712	2838.4595	2838.0096
1452.5627	1452.2960	1452.6143	1452.7803	1452.8558
1375.7647	1375.1832	1375.8506	1375.5945	1375.8753
1164.7306	1165.5186	1164.8858	1166.2086	
997.2240	997.4618	997.2134	997.3547	997.5804
972.5613	972.4672	972.3104	972.6157	972.8048
840.6381	840.6193	840.0813	840.8693	840.9133
808.1222	808.7004		808.3160	808.2051

Tablica 12. Valni brojevi vrpce uzoraka određeni kao polipropilen (PP)

Uzorak 11.	Uzorak 13.	Uzorak 2.7	Uzorak 5.2	Uzorak 5.3
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )
2950.0702	2949.7353	2949.3190	2949.5437	2949.7434
2917.6291	2917.2708	2917.5315	2917.0549	2917.5334
2838.1680		2837.9813		2838.3100
1451.8219	1452.6133	1452.2423	1451.9327	1452.7475
1375.2752	1375.4523	1375.1547	1375.3327	1375.5255
1166.5806		1166.6175	1164.5157	1166.2145
997.3394	997.7963	997.4757	997.4648	997.4382
972.1592	972.6852	972.3186	972.4045	972.5069
840.2096	840.7697	840.5394	840.5877	840.6840
808.6204	808.0203	808.7317	808.4059	808.7357

Tablica 13. Valni brojevi vrpce uzoraka određeni kao polipropilen (PP)

Uzorak 5.4	Uzorak 5.7	Uzorak 5.8	Uzorak 5.17	Uzorak 5.18
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj karakteristične vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj karakteristične vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )
2950.1537	2950.0818	2948.5552	2949.7828	2950.8474
2917.3496	2916.8888	2915.8682	2917.0087	2915.5679
2839.0810		2848.4790	2837.8010	2382.3021
1452.6616	1452.6338	1464.3180	1452.9990	1451.2578
1375.3435	1375.5015	1375.8509	1375.4730	1375.6479
1165.6274	1165.9327	1166.7713		
997.5159	997.4780	997.7900	997.5654	997.3690
972.5333	972.4083	972.7089	972.8215	972.9578
840.6515	840.5545	840.8890	840.6466	840.2911
808.5526	808.0803	808.4528	808.3471	808.5112

Tablica 14. Valni brojevi vrpce uzoraka određeni kao polistiren (PS)

Uzorak 8.	Uzorak 5.13
Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valni broj vrpce korištene za identifikaciju ( $\text{cm}^{-1}$ )
3025.0750	3025.1250
2848.9101	2849.3531
1600.8053	1600.7385
1492.6106	1492.3392
1451.8642	1451.3788
1027.6757	1027.8958
696.3369	696.0459
537.3144	538.1616