# Karakterizacija mikroplastike iz sedimenta plaže Bačvice i ušća Neretve

**Dodig, Ivana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:099799

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

# KARAKTERIZACIJA MIKROPLASTIKE IZ SEDIMENTA PLAŽE BAČVICE I UŠĆA NERETVE

**DIPLOMSKI RAD**

**IVANA DODIG**

**Matični broj: 249**

**Split, rujan 2020.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**

**SMJER MATERIJALI**

# KARAKTERIZACIJA MIKROPLASTIKE IZ SEDIMENTA PLAŽE BAČVICE I UŠĆA NERETVE

**DIPLOMSKI RAD**

**IVANA DODIG**

**Matični broj: 249**

**Split, rujan 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**ORIENTATION MATERIAL SCIENCE**

# CHARACTERIZATION OF MICROPLASTICS FROM BAČVICE BEACH AND THE ESTUARY OF THE RIVER NERETVA

**DIPLOMA THESIS**

**IVANA DODIG**

**Parent number: 249**

**Split, September 2020.**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**DIPLOMSKI RAD**

**Sveučilište u Splitu**
**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**
**Diplomski studij kemijske tehnologije: smjer Materijali**

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo
**Tema rada** je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 25.9.2020.
**Mentor:** Prof. dr. sc. Matko Erceg

# KARAKTERIZACIJA MIKROPLASTIKE IZ SEDIMENTA PLAŽE BAČVICE I UŠĆA NERETVE

Ivana Dodig, broj indeksa 249

**Sažetak:**

U ovom radu provedena je karakterizacija i identifikacija mikroplastičnog otpada nađenog u sedimentu gradske plaže Bačvice u Splitu i na ušću Neretve. Uzorkovanje i separaciju uzoraka proveo je Institut za oceanografiju i ribarstvo u Splitu. Uzorci su dostavljeni na adresu Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu gdje je provedena daljnja analiza. Karakterizacija mikroplastike izvršena je nad 228 ispitaka s lokacije Bačvice u Splitu i 32 ispitka s Neretve. Ispitci su vizualnom analizom svrstani u kategorije prema obliku, definirane DeFishGear protokolom: filamenti, filmovi, fragmenti, granule, peleti i pjene, nakon čega im je određena boja i prozirnost. Masa pojedinačnih ispitaka određena je pomoću analitičke vage, a površina i maksimalna dimenzija određene su upotrebom Digimizer programa za obradu slika. Identifikacija vrste mikroplastike provedena je FTIR spektroskopijom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Identificirano je ukupno 40 ispitaka s lokacije Bačvice i 32 s lokacije Neretva. Ostali su bili premalih dimenzija i mase za analizu ovim tehnikama. Najzastupljenija kategorija su fragmenti. Ispitci su većinom neprozirni, bijele boje, a većina ih prema veličini pripada mikroplastici (čestice promjera < 5 mm). Najzastupljenija vrsta polimernog materijala u ukupnom uzorku je polipropilen, nakon kojeg slijede polietilen (visoke i niske gustoće) i polistiren. Dobiveni rezultati ukazuju na postojanje mikroplastičnog otpada u sedimentu hrvatskih plaža, koji većim dijelom vjerojatno potječe od nepropisno odbačene jednokratne ambalaže.

**Ključne riječi**: mikroplastika, karakterizacija, identifikacija, polimerni materijali, infracrvena spektroskopija, diferencijalna pretražna kalorimetrija

**Rad sadrži:** 69 stranica, 43 slike, 11 tablica, 40 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

| | |
|---|---|
| 1. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić | predsjednik |
| 2. Doc. dr. sc. Damir Barbir | član |
| 3. Prof. dr. sc. Matko Erceg | član, mentor |

**Datum obrane**: 29. rujna 2020.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**DIPLOMA THESIS**

**University of Split**
**Faculty of Chemistry and Technology Split**
**Graduate study of Chemical Technology: Material Science**

**Scientific area:** Technical science
**Scientific field:** Chemical engineering
**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no 28. held on 25th September 2019.
**Mentor:** PhD, Matko Erceg, full prof.

# CHARACTERIZATION OF MICROPLASTICS FROM BAČVICE BEACH AND THE ESTUARY OF THE RIVER NERETVA

Ivana Dodig, index number 249

**Abstract:**

This thesis shows the characterization and identification of microplastic waste found in the sediment of Bačvice beach in Split and in the estuary of the river Neretva. Sampling and separation of samples was carried out by the Institute of Oceanography and Fisheries in Split. The samples were delivered to the address of the Faculty of Chemistry and Technology in Split, where further analysis were performed. Characterization of microplastics was performed on 228 specimens from the Bačvice location in Split and 32 from the Neretva. Specimens were visually analyzed and sorted into categories according to shape, defined by the DeFishGear protocol: filaments, films, fragments, granules, pellets and foams, after which their color and transparency were determined. The mass of the individual specimens was determined using an analytical balance while the area and maximum dimension were determined using a Digimizer image processing program. Identification of the type of microplastic was performed by FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry. A total of 40 specimens from the Bačvice site and 32 from the Neretva site were identified. Others were too small to analyze with these techniques. The most common category is fragments. Samples are mostly opaque, white in color. Most samples, by size, belong to microplastics (particles < 5 mm in diameter). The most common type of polymeric material in the total sample is polypropylene, followed by polyethylene (high and low density) and polystyrene. The obtained results indicate that microplastic waste exists in the sediment of the Croatian beaches, which for the most part probably originates from improperly discarded disposable packaging.

**Keywords**: microplastics, characterization, identification, polymeric materials, infrared spectroscopy, differential scanning

**Thesis contains:** 69 pages, 43 figures, 11 tables, 40 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

| | |
|---|---|
| 1. PhD, Nataša Stipanelov Vrandečić, full prof. | chair person |
| 2. PhD, Damir Barbir, assistant prof. | member |
| 3. PhD, Matko Erceg, full prof. | supervisor |

**Defence date:** September 29, 2020.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed** in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko - tehnološkog fakulteta u Splitu, pod nadzorom prof. dr. sc. Matka Ercega, u vremenu od lipnja do rujna 2020. godine.*

*Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Matku Ercegu na ustupljenom vremenu i strpljenju uz čiju pomoć i stručne savjete je izrađen ovaj rad. Zahvaljujem se i svim profesorima, asistentima i laborantima Kemijsko - tehnološkog fakulteta koji su me obrazovali, savjetovali i bodrili tijekom svih godina studija. Najviše hvala mojoj obitelji, na pruženoj podršci i sretnom i bezbrižnom studiranju koje su mi omogućili.*

# ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

a) Vizualnom analizom uzorke sortirati u kategorije prema obliku, definirane DeFishGear protokolom, za obje lokacije (Bačvice i ušće Neretve) te im odrediti boju i prozirnost/neprozirnost.

b) Odrediti masu pojedinačnih ispitaka pomoću analitičke vage.

c) Izračunati površinu i maksimalnu dimenziju pojedinačnih ispitaka koristeći Digimizer program za obradu slika.

d) Pomoću infracrvene spektroskopije (FTIR) i diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) identificirati vrstu materijala koji gradi svaki uzorak.

e) Nakon provedene karakterizacije izračunati udjele: pojedinih kategorija u ukupnom broju, masi i površini uzorka, pojedinih boja u ukupnom uzorku, prozirnih i neprozirnih uzoraka i pojedine vrste prema veličini u ukupnom uzorku za obje lokacije.

f) Nakon provedene identifikacije izračunati udjele pojedinih vrsta polimernih materijala u uzorcima za obje lokacije.

# SAŽETAK

U ovom radu provedena je karakterizacija i identifikacija mikroplastičnog otpada nađenog u sedimentu gradske plaže Bačvice u Splitu i na ušću Neretve. Uzorkovanje i separaciju uzoraka proveo je Institut za oceanografiju i ribarstvo u Splitu. Uzorci su dostavljeni na adresu Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu gdje je provedena daljnja analiza. Karakterizacija mikroplastike izvršena je nad 228 ispitaka s lokacije Bačvice u Splitu i 34 ispitka s Neretve. Ispitci su vizualnom analizom svrstani u kategorije prema obliku, definirane DeFishGear protokolom: filamenti, filmovi, fragmenti, granule, peleti i pjene, nakon čega im je određena boja i prozirnost. Masa pojedinačnih ispitaka određena je pomoću analitičke vage a površina i maksimalna dimenzija određene su upotrebom Digimizer programa za obradu slika. Identifikacija vrste mikroplastike provedena je FTIR spektroskopijom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Identificirano je ukupno 40 ispitaka s lokacije Bačvice i 32 s lokacije Neretva. Ostali su bili premalih dimenzija i mase za analizu ovim tehnikama. Najzastupljenija kategorija su fragmenti. Ispitci su većinom neprozirni, bijele boje, a većina ih prema veličini pripada mikroplastici (čestice promjera < 5 mm). Najzastupljenija vrsta polimernog materijala u ukupnom uzorku je polipropilen, nakon kojeg slijede polietilen (visoke i niske gustoće) i polistiren. Dobiveni rezultati ukazuju na postojanje mikroplastičnog otpada u sedimentu hrvatskih plaža, koji većim dijelom vjerojatno potječe od nepropisno odbačene jednokratne ambalaže.

**Ključne riječi**: mikroplastika, karakterizacija, identifikacija, polimerni materijali, infracrvena spektroskopija, diferencijalna pretražna kalorimetrija

## SUMMARY

This thesis shows the characterization and identification of microplastic waste found in the sediment of Bačvice beach in Split and in the estuary of the river Neretva. Sampling and separation of samples was carried out by the Institute of Oceanography and Fisheries in Split. The samples were delivered to the address of the Faculty of Chemistry and Technology in Split, where further analysis were performed. Characterization of microplastics was performed on 228 specimens from the Bačvice location in Split and 34 from the Neretva. Specimens were visually analyzed and sorted into categories according to shape, defined by the DeFishGear protocol: filaments, films, fragments, granules, pellets and foams, after which their color and transparency were determined. The mass of the individual specimens was determined using an analytical balance while the area and maximum dimension were determined using a Digimizer image processing program. Identification of the type of microplastic was performed by FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry. A total of 40 specimens from the Bačvice site and 32 from the Neretva site were identified. Others were too small to analyze with these techniques. The most common category is fragments. Samples are mostly opaque, white in color. Most samples, by size, belong to microplastics (particles < 5 mm in diameter). The most common type of polymeric material in the total sample is polypropylene, followed by polyethylene (high and low density) and polystyrene. The obtained results indicate that microplastic waste exists in the sediment of the Croatian beaches, which for the most part probably originates from improperly discarded disposable packaging.



**Keywords**: microplastics, characterization, identification, polymeric materials, infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry

# SADRŽAJ

**UVOD** ... 1

**1. OPĆI DIO** ... 2

1.1. POLIMERI ... 3

1.2. PLASTIKA U GODINAMA ... 7

1.3. PLASTIKA U BROJKAMA ... 10

1.4. PLASTIKA I OKOLIŠ ... 13

1.5. PLASTIKA I COVID-19 ... 19

1.6. MIKROPLASTIKA ... 22

1.7. TEHNIKE IDENTIFIKACIJE POLIMERNIH MATERIJALA ... 24

1.7.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) ... 24

1.7.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) ... 27

**2. EKSPERIMENTALNI DIO** ... 29

2.1. MATERIJALI ... 30

2.2. METODA RADA I APARATURA ... 30

2.2.1. Određivanje fizikalnih veličina i svojstava ... 30

2.2.2. Identifikacija polimernog materijala ... 32

**3. REZULTATI** ... 35

3.1. REZULTATI KARAKTERIZACIJE UZORAKA MIKROPLASTIKE ... 36

3.2. REZULTATI IDENTIFIKACIJE UZORAKA MIKROPLASTIKE ... 47

**4. RASPRAVA** ... 57

4.1. ANALIZA KARAKTERIZACIJE UZORAKA MIKROPLASTIKE ... 58

4.2. ANALIZA IDENTIFIKACIJE VRSTE UZORAKA MIKROPLASTIKE ... 61

**5. ZAKLJUČAK** ... 64

**6. LITERATURA** ... 66

# UVOD

Plastika je grupni naziv za poliplaste (plastomere i duromere), vrstu polimernih materijala koji predstavljaju jedan od najvažnijih inženjerskih materijala današnjice. Proizvodnja prvih sintetskih polimera započela je u ranom 20. stoljeću. Danas je industrija plastike sedma najunosnija industrija u Europskoj Uniji, koja izvozi svoje proizvode u gotovo sve ostale grane industrije. Uzrok hiperprodukcije ovih materijala su njihova napredna svojstva, jeftina proizvodnja i prerada te dostupnost sirovine (nafta) iz koje se dobivaju na tržištu, po pristupačnoj cijeni. Nažalost, godišnja proizvodnja plastike otprilike je jednaka godišnjoj proizvodnji plastičnog otpada. Uslijed ovogodišnje globalne pandemije COVID-19 očekuje se skok u ovim brojkama obzirom na povećanu proizvodnju zaštitne opreme i pomagala u borbi protiv virusa, većinom izrađenih od plastike. Velik dio plastičnog otpada se nepropisno i protuzakonito odbacuje. Velika većina takvog otpada završi u svjetskim morima i oceanima. Rastući problem u pogledu ekološkog zagađenja predstavlja mikroplastični otpad. Ovo su čestice promjera manjeg od 5 milimetara koje potječu iz primarnih (proizvedena mikroplastika) ili sekundarnih izvora (mikroplastika nastala usitnjavanjem makroplastike uslijed procesa razgradnje). Mikroplastika dopire do mora i oceana uslijed ljudskih kopnenih ili morskih aktivnosti. Karakteriziraju je, između ostalog, oštri rubovi koji mogu izazvati paranje unutarnjih organa i svojstvo apsorpcije postojanih organskih zagađivača koji izazivaju trovanje riba koje je često zamjene za hranu. Osim što predstavlja ekološki problem, nezbrinuti plastični otpad može uzrokovati i pad u gospodarskim granama, poput turizma, što utječe na imidž države i društva. Potrebne su intervencije na globalnoj razini u vidu prelaska s linearnog na kružni model gospodarenja plastikom, od početka do kraja njenog životnog ciklusa, kako bi se ovaj problem rješio na adekvatan način. Projekt DeFishGear nastao je kao odgovor na potrebu za učinkovitim rješavanjem problema morskog otpada u Jadransko - jonskoj makroregiji. Jedan od partnera je i Institut za oceanografiju i ribarstvo u Splitu, zaslužan za prikupljanje uzoraka obrađenih u ovom radu. Analizirano je 228 ispitaka s plaže Bačvice u Splitu i 34 s područja ušća Neretve. Ispitci su vizualnom analizom svrstani u pripadajuće kategorije po obliku te im je određena boja i prozirnost/neprozirnost. Potom je svakom određena masa, površina i maksimalna dimenzija. Naposljetku je provedena identifikacija uzoraka FTIR spektroskopijom i diferencijalom pretražnom kalorimetrijom. Ovim radom želi se ukazati na problematiku mikroplastičnog zagađenja na hrvatskim plažama te potaknuti sljedeća istraživanja na istoimenu temu.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. POLIMERI

Naziv *polimer* dolazi od grčke riječi *poli* (mnogo) i *meros* (dio), a koristi se kao skupno ime za prirodne i sintetske polimerne tvari i materijale sastavljene od makromolekula. Pojam makromolekula označava visokomolekularne spojeve nastale povezivanjem niskomolekularnih spojeva (monomera) kovalentnim kemijskim vezama. Makromolekula se sastoji od niza ponavljajućih jedinica koje se nazivaju meri. Proces nastanka makromolekula iz monomera naziva se polimerizacija. Da bi ta kemijska reakcija bila moguća monomer mora sadržavati barem jednu dvostruku vezu ili dvije funkcionalne skupine. Reakcije polimerizacije se prema mehanizmu i kinetici mogu podijeliti na postupne ili stupnjevite, u kojima se reakcija odvija preko funkcionalnih skupina svih molekula monomera kroz veliki broj stupnjeva, i lančane ili adicijske, u kojima se nezasićeni monomeri vežu jedan za drugi adicijom tvoreći duge lance uz prethodnu aktivaciju monomera nekom reaktivnom česticom. Produkt procesa polimerizacije je polimerizat, osnovni sastojak polimernog materijala, koji je rijetko tehnički uporabljiv. Stoga se polimerizatu dodaju raznovrsni dodaci koji poboljšavaju njegova svojstva i preradljivost (omekšavala, UV stabilizatori, toplinski stabilizatori, punila, bojila, umreživala...). Poboljšanje svojstava polimerizata moguće je postići i pripremom polimernih kompozita i nanokompozita, ili kopolimerizacijom tj. istovremenom polimerizacijom dvije ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi. Po završetku ovog procesa dobiju se polimerni materijali od kojih se prave proizvodi, polimerne tvorevine. Prema podrijetlu, polimeri se mogu podijeliti na prirodne i sintetske. Prirodni su oni koji su pronađeni u prirodi kao dio biljaka ili životinjskih tkiva (prirodni kaučuk, prirodne smole, polisaharidi, bjelančevine...), dok su sintetski polimeri dobiveni kemijskim putem, procesima polimerizacije i manjim dijelom modifikacijama prirodnih polimera. Monomeri za sintezu polimera proizvode se uglavnom iz petrokemikalija (naftni derivati, prirodni plin, LPG), čak 6% svjetske potrošnje nafte otpada na proizvodnju polimera. Međutim, danas se radi na postupku proizvodnje monomera tj. polimera iz obnovljivih izvora (biljnih ulja), odnosno iz oleokemijskih sirovina. Postoji više podjela sintetskih polimera, ali za razumijevanje ovog rada potrebno je definirati podjelu prema primjenskim svojstvima. Prema ovoj podjeli polimerni materijali dijele se na: plastomere i duromere (koji zajedno čine grupu poliplasta tj. *plastika*), elastomere (gume) i elastoplastomere.[1 - 3]

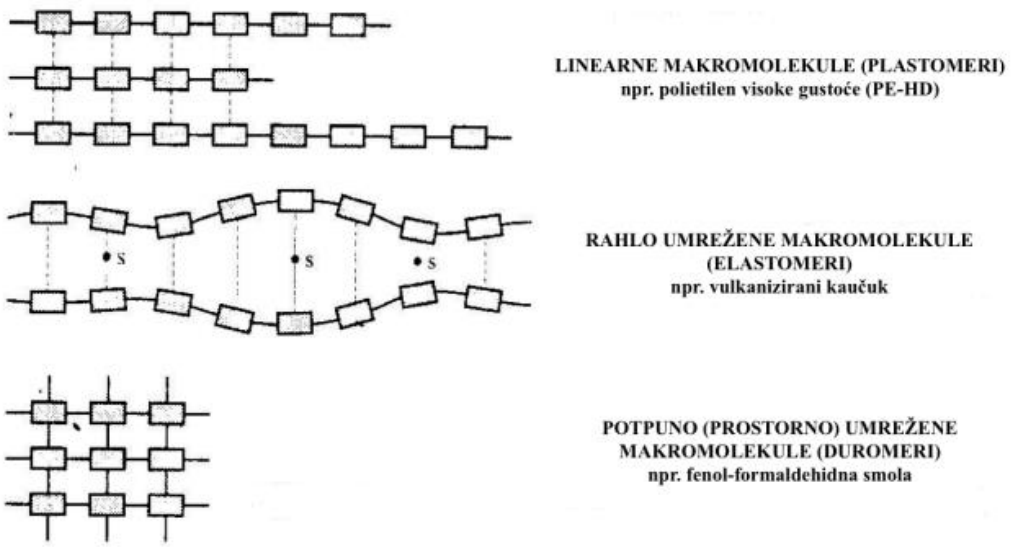
Plastomeri su sintetski polimerni materijali koji zagrijavanjem i hlađenjem ne mijenjaju kemijsku strukturu, već samo agregatno stanje. Taljivi su i topljivi što im omogućava lako oblikovanje i preradu, također ih je moguće opetovano zagrijavati i hladiti bez bitne promjene u njihovoj kemijskoj strukturi čime su zaslužili ime *termoplasti*. Građeni su od međusobno isprepletenih i sekundarnim vezama povezanih linearnih ili granatih makromolekula (slika 1.1), mogu biti amorfni ili kristalasti. Veći udio amorfne faze povećava im fleksibilnost i obradivost, a veći udio kristalne faze gustoću, čvrstoću, tvrdoću i otpornost prema otapalima. U najpoznatije plastomere ubrajaju se: polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(etilen-tereftalat) (PET), poliamidi (PA)...[4]

Duromeri su amorfni sintetski polimerni materijali koji imaju trodimenzionalnu strukturu gusto umreženih makromolekula povezanih kovalentnim (primarnim) vezama. Zahvaljujući svojoj strukturi su netaljivi, netopljivi i ne bubre. Također, imaju veliku čvrstoću, tvrdoću i toplinsku postojanost. Međutim, umrežena struktura nastaje tek prilikom prerade. Polikondenzacijom monomera prvo nastaju viskozni ili lakotaljivi pretpolimeri (smole), pogodni za oblikovanje i preradbu. Zagrijavanjem će se umrežiti ali, unatoč dobroj toplinskoj postojanosti, pri dovoljno visokim temperaturama će doći do razgradnje zbog pucanja primarnih veza. Obzirom na nemogućnost ponovne prerade, prilikom kreiranja proizvoda od duromera potrebno je istovremeno stvoriti strukturu i oblikovati materijal. Najpoznatiji duromeri su: fenol-formaldehid (PF), urea-formaldehid (UF), melamin-formaldehid (MF), nezasićeni poliesteri (UP) i epoksidne smole (EP).[5]

Elastomeri su amorfni prirodni ili sintetski polimerni materijali na bazi kaučuka ili svojstava sličnih kaučuku. Građeni su od dugih, linearnih, makromolekularnih lanaca koji su međusobno rahlo umreženi vulkanizacijom (postupak zagrijavanja s prikladnim sumporovim spojevima uz dodatak aditiva i punila (npr. čađa) kojim iz elastomera nastaje guma). Time se sprječava njihovo plastično oblikovanje, ali ostaje sačuvana pokretljivost dijelova lanaca, što im daje veliku elastičnost i rasteznu čvrstoću. Netaljivi su, netopljivi ali bubre. U neopterećenom stanju imaju definirani oblik, u koji se vraćaju po završetku djelovanja sile. Najvažniji elastomeri su: prirodna guma (NR), sintetski kaučuci (PBS), butadienski kaučuk (BR), etilen/propilen/dienski kaučuk (EPDM).[3, 6]

Elastoplastomeri su taljivi, topljivi i bubrivi amorfni sintetski polimerni materijali rahlo prostorno umreženih makromolekula koji se sintetiziraju se u dva oblika: kao cijepljeni

ili blok-kopolimeri gdje je jedna skupina mera plastomernog, a druga elastomernog tipa (npr. stirenski (TPS) – SBS, SEBS) ili ionomeri kod kojih su makromolekulni lanci povezani termoreverzibilnim ionskim vezama što im omogućuje preradu poput plastomera i svojstva elastomera (npr. Surlyn - kopolimer etilena i metakrilne kiseline).[3]



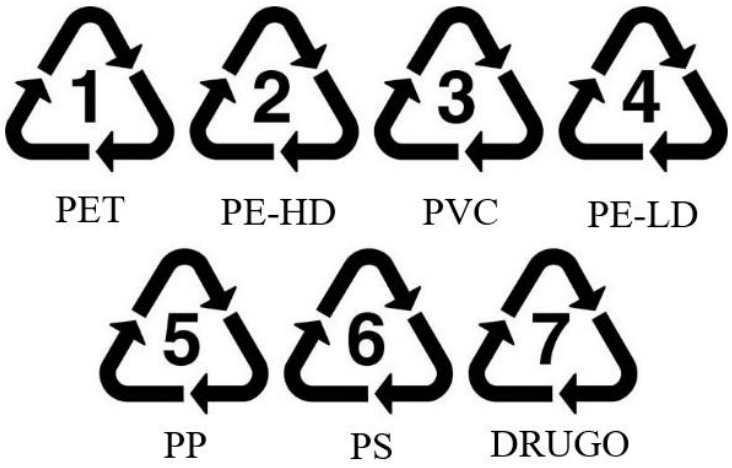

Slika 1.1. Shematski prikaz makromolekulne strukture osnovnih skupina polimernih materijala[7]

Prethodno je definirano da je plastika trgovački naziv za poliplaste. Najvažniji širokoprimjenjivi poliplasti su:

- poli(etilen-tereftalat), PET – najčešće korišten u proizvodnji namijenjenoj širokoj potrošnji, većina ambalaže za pića je izrađena od ovog materijala
- polietilen visoke gustoće, PE-HD – najčešće korišten kao ambalažni materijal (npr. posude, ambalaža za kozmetiku, deterdžente, preparate za njegu tijela...), koristi se i za izradu igračka, filmova i plastičnih vrećica
- poli(vinil-klorid), PVC – koristi se u izradi prozorskih okvira, podnih i zidnih obloga, cijevi i izolacija, eko-kože, stolnjaka, vrećica za krv, bazena na napuhavanje...
- polietilen niske gustoće, PE-LD – najčešće korišten materijal za izradu plastičnih vrećica i ambalažnih folija i filmova
- polipropilen, PP – koristi se za izradu kućanske ambalaže za pakiranje hrane (vrećica, čepova, posudica...) i za izradu tekstilnih vlakana

- polistiren, PS – koristi se za izradu razne ambalaže, plastičnih čaša, pribora za jelo, posuda, kopolimeri stirena koriste se i za izradu tipkovnica, izolacija (ekspandirani polistiren tzv. „stiropor“), igračaka, kućanske aparature...[1]

Vidljivo je da se većina navedenih polimernih materijala koristi za izradu ambalaže. Ambalaža je svaki proizvod, bez obzira na prirodu materijala od kojeg je izrađen, koji se koristi za držanje, zaštitu, rukovanje, isporuku i predstavljanje robe, od sirovina do gotovih proizvoda, od proizvođača do potrošača. Ambalaža predstavlja i nepovratne predmete namijenjene za izradu ambalaže koja će se koristiti za spomenute namjene kao i pomoćna sredstva za pakiranje, koja služe za omatanje ili povezivanje robe, pakiranje, nepropusno zatvaranje, pripremu za otpremu i označavanje robe.[8] Polimerni materijali upotrebljavaju se za izradu ambalaže posljednjih 50 godina zahvaljujući njihovim dobrim svojstvima, niskoj cijeni i mogućnosti oblikovanja u gotovo sve ambalažne oblike. Prema trajnosti ambalaža se dijeli na: povratnu (višekratnu), koja je namijenjena za opetovanu uporabu (većina transportne ambalaže i neke vrste prodajne ambalaže, npr. staklene boce), i nepovratnu (jednokratnu), koja se upotrebljava za pakiranje samo jednom. Iz praktičnih i ekonomskih razloga većina prodajne ambalaže je nepovratna (npr. plastične boce, vrećice, folije,...). Međutim, ovakav tip ambalaže uzrokuje problem zbrinjavanja otpada nakon uporabe. Riječ je o heterogenoj ambalaži izrađenoj od različitih ambalažnih materijala koja je uz to izmiješana s drugim čvrstim otpacima što otežava njeno razdvajanje i recikliranje. Velike količine nepovratne ambalaže se gomilaju u okolišu, stoga se danas različitim mjerama potiču proizvođači da proizvode ambalažu koju je moguće ponovo upotrijebiti i/ili reciklirati, odnosno da upotrebljavaju biorazgradljive ambalažne materijale kako bi se smanjilo opterećenje na okoliš. Otpadna ambalaža vrlo je vrijedna sekundarna sirovina koja se može oporabiti materijalno (reciklirati), kemijski ili energijski.[9] Ambalaža koju je moguće reciklirati označena je Möbiusovom petljom. Simbol koji predstavlja Möbiusovu petlju sadrži tri povezane strelice u obliku trokuta sa zaobljenim kutovima. Svaka strelica je povratno presavijena i sve tri se nadovezuju jedna na drugu, a prikazuju tri važne faze recikliranja: sakupljanje i sortiranje materijala, ponovna prerada i ponovna uporaba. Uz znak se može dodati slovna i brojčana oznaka ambalažnog materijala koji se može reciklirati, odnosno % što znači da je x % izrađeno od recikliranog materijala/sirovina. Ambalaža od polimernog materijala označena je brojčanom oznakom unutar petlje i kraticom ispod petlje kako bi se znalo točno o kojem polimernom materijalu je riječ (slika 1.2).




Slika 1.2. Möbiusova petlja za plastične ambalaže[10]

## 1.2. PLASTIKA U GODINAMA

Prva primjena prirodnih polimernih materijala seže daleko u povijest, čak do daleke 1284. godine kad je zabilježena pojava prvih prirodnih plastika od strane londonske kompanije „The Horners“ koja se bavila preradom rogova i kornjačevine. Tek u 19. stoljeću započinje proizvodnja modificiranih prirodnih i sintetskih polimera, ali i uređaja za preradu i oblikovanje polimernih materijala (ekstruder, injektor...). Charles Goodyear, 1839. godine, dolazi do otkrića proizvodnje gume procesom vulkanizacije, Friedrich Schönbein, 1845. godine sintetizira prvi modificirani polimer (celulozni nitrat, celuloid), a Leo Henrik Baekeland, 1907. godine otkriva prvi sintetski polimer – fenol-formaldehidnu smolu tzv. bakelit, što je prekretnica za nadolazeći vrtoglavi uspon vladavine polimernih materijala u svim tipovima industrija:[3]

- medicina:
  - 1820.-te – uporaba gutaperke za izradu instrumenata u kirurgiji i stomatologiji
  - 1978. – izrađen prvi MRI skener za magnetsko snimanje tijela s izolacijskim kućištem izrađenim od polimernih materijala
  - 1982. – prvo umjetno srce, izrađeno pretežito od poliuretana, implatirano u čovjeka
- električne instalacije:
  - 1850. – proizveden prvi podmorski telegrafski kabel s izolacijom od gutaperke
  - 1921. – izrada fenolnih kalupa za elektroizolacije

- 1940.-te - uporaba polietilena u radarima kao izolacija na električnim vodičima

- medijska industrija:
  - 1885. – Kodak proizvodi fotografski film na bazi celuloznog nitrata
- glazbena industrija:
  - 1898. – proizvodnja gramofonskih ploča od šelaka
  - 1948. – proizvedene gramofonske ploče od poli(vinil-klorida)
- modna i tekstilna industrija:
  - 1880. – češljevi i kopče za kosu izrađene od nitro-celuloze
  - 1910. – proizvodnja čarapa od viskoze
  - 1915. – proizvodnja nakita od *casein* plastike
  - 1938. – proizvodnja nylon 6 vlakana u SAD-u od kojih će kasnije biti izrađene popularne ženske čarape „najlonke“
  - 1949. – sintetizirana „Lycra“ rastezljiva vlakna na osnovi poliuretana od kojih će se izrađivati odjevni predmeti
  - 1953. – proizvode se poliesterska vlakna od kojih se izrađuju brzosušeći odjevni predmeti otporni na gužvanje
  - 1983. – izrađen tanki plastični „Swatch“ sat izrađen od 51 pretežito plastične komponente
- automobliska industrija:
  - 1916. – Rolls Royce koristi fenol-formaldehid u unutrašnjosti svojih vozila
  - 1956. – proizveden 'Reliant Regal 111', prvi komercijalno uspješan automobil od plastike armirane sa staklenom vunom
  - 1994. – predstavljen prvi „Smart“ automobil izrađen od obojanih i laganih fleksibilnih polikarbonatnih ploča
- kemijska industrija:
  - 1919. – proizvodnja praha celuloznog acetata za prešanje
  - 1924. – proizvodnja prozirnog termootpornog praha za kalupljenje od urea-tiurea formaldehidne smole
- proizvodnja kućanskih alata, namještaja i bijele tehnike:
  - 1926. – proizvedeni prvi obojani termootporni plastični pribori za jelo
  - 1938. – proizvedena prva četkica za zube s najlonskim vlaknima
  - 1956. – proizvedena prva stolica izrađena od plastike ojačane staklenom vunom
  - 1967. – proizvedena prva stolica puhana od poli(vinil-klorida)
  - 1991. – proizveden prvi vakuumski usisavač

- 1998. – Zanussi proizvodi prvi samostojeći hladnjak s izolacijom i vanjskim površinama izrađenim od poliuretanske pjene

- računalna industrija:
  - 1929. – izrada Siemensovih kućišta za telefone od fenolnog praha za kalupljenje
  - 1973. – Američka kompanija „Motorola“ predstavlja prvi komercijalni mobilni telefon
  - 2001. – „Apple Computers“ razvija iPod
- industrija ljepila, boja i lakova:
  - 1930. – 3M proizvodi prvu prozirnu ljepljivu traku – „selotejp“
  - 1942. – proizvedeno je „super ljepilo“ od metil cijanoakrilata
  - rane 1960.-e – proizvedene akrilne boje na vodenoj bazi
  - 1962. – proizvodnja poliamidnih folija i lakova
- zrakoplovna i svemirska industrija:
  - 1936. – proizvodnja prvih avionskih prozora od poli(metil-metakrilata) danas poznatijeg kao pleksiglas
  - 2005. – NASA istražuje materijale na bazi polietilena kao moguće konstrukcijske materijale za svemirske brodove koji će biti poslani na Mars
  - 2008. – uspješno sletio Airbus 380, zrakoplov sastavljen od 22% plastike ojačane ugljičnim vlaknima
  - 2009. – Boeing 787 (nazvan kao „*Boeing's Plastic Dream*“ – Boingov plastični san) pušten u upotrebu, njegova sva oplata napravljena je od plastičnih kompozitnih materijala i ukupno 50 % dijelova aviona izrađeni su od plastike
- građevinska industrija:
  - 1940. – poliakrilonitril uveden kao jedan od prvih konstrukcijskih materijala
  - 1970. – izrađene tlačne cijevi za plin izrađene od polietilena visoke gustoće
  - 1979. – proizvedeni prvi PVC-U dvostruko ostakljeni prozori
  - 1980. – proizvedene tlačne cijevi za vodu od polimernog materijala
- ambalažna industrija:
  - 1945. – Proizvodnja „Sqezy bottle“ (fleksibilne plastične boce s metalnim vrhom i dnom, te plastičnim otvaračem na vrhu) od polietilena niske gustoće – iniciran razvoj polimernih ambalaža koje bi zamjenjivale dotad korišteno staklo
  - 1949. – proizvodnja posuda za kućanstvo „Tupperware“ od polietilena niske gustoće
  - 1950. – pojava polietilenskih vrećica

- 1973. – predstavljene boce za piće od poletilen teraftalata

- proizvodnja igračaka:
  - 1957. – proizveden plastični krug „Hula Hoop“
  - 1958. – „Lego“ proizvodi plastične kockice za sastavljanje od celuloznog acetata koji je kasnije zamijenjen akrilonitril/butadien/stirenom
  - 1959. – Mattel proizvodi popularnu seriju lutaka „Barbie“.

Između 1930.-ih i 1960.-ih započela je komercijalna proizvodnja već spomenutih 6 osnovnih polimera: polistiren, PS (Njemačka, 1937.), polietilen niske gustoće, PE-LD (Velika Britanija, 1939.), poli(vinil-klorid), PVC (Velika Britanija, 1940.), polietilen visoke gustoće PE-HD (Velika Britanija, 1955.), poli(etilen-tereftalat), PET (Amerika, 1952.) i polipropilen, PP (Italija, 1957.).[11]

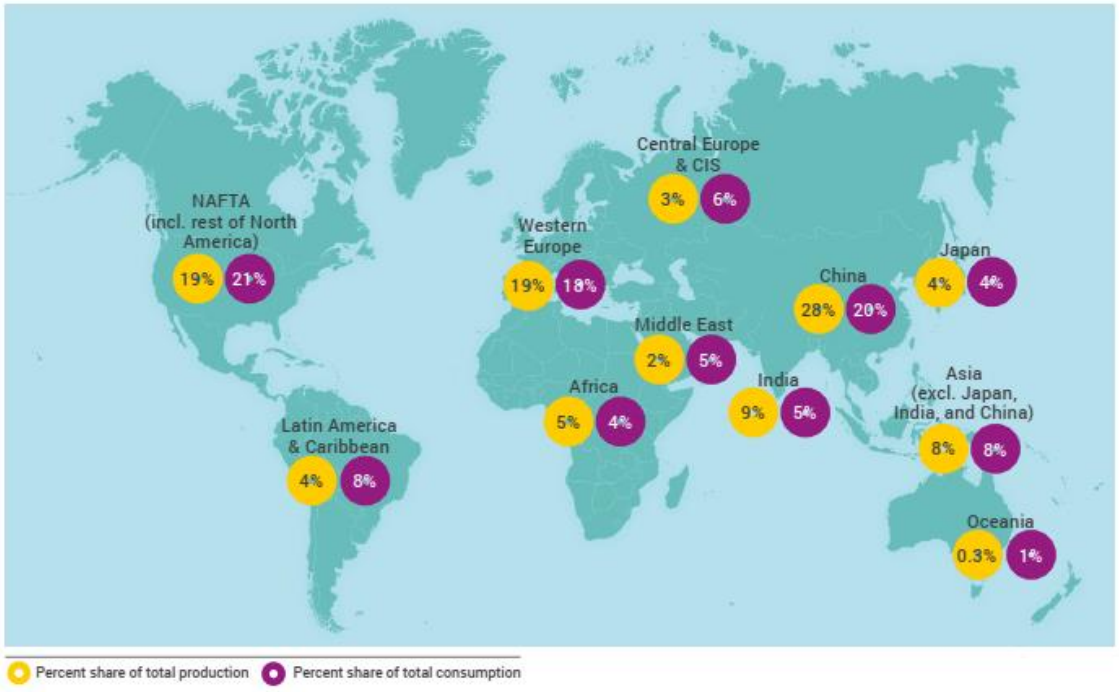
## 1.3. PLASTIKA U BROJKAMA

Polimerni materijali se ubrajaju među najvažnije materijale današnjice, što ne izaziva čuđenje obzirom na njihova svojstva u usporedbi s klasičnim materijalima: manje su krhki od stakla, ne hrđaju poput metala i otporni su na vlagu za razliku od drveta. Osim spomenutih kvaliteta mora se dodati da su ovi materijali dugotrajni, kemijski inertni, neotrovni i dobri toplinski i zvučni izolatori. Njihova primjenjivost je velika, proizvodnja i prerada zahtjeva manju potrošnju energije, a time i manje troškove u odnosu na ostale materijale, a sirovina iz koje se dobivaju, nafta, je još uvijek raspoloživa u svjetskim izvorima i dostupna po relativno povoljnim cijenama. Dakle, potpuno je jasno da je polimerna industrija jedna od vodećih industrija, a polimerni otpad goruć problem današnjice. Pogledajmo ovog industrijskog giganta kroz brojčane zanimljivosti:

- industrija plastike zapošljava 1,6 milijuna ljudi u Europi
- skoro 60 000 firmi u Europi se bavi ovom industijom, većina njih se ubraja u mala i srednja poduzeća
- u 2018. godini, Europska industrija plastike imala je prihod viši od 360 milijardi eura i pozitivnu razliku uvoza i izvoza u visini od 15 milijardi eura
- Europska industrija plastike doprinjela je 28,8 milijardi eura za javne financije Unije
- u Italiji je zabilježen rast od 2,4 puta u BDP-u i skoro 3 puta u zapošljavanju, u odnosu na 2013. godinu, zahvaljujući ovoj industriji

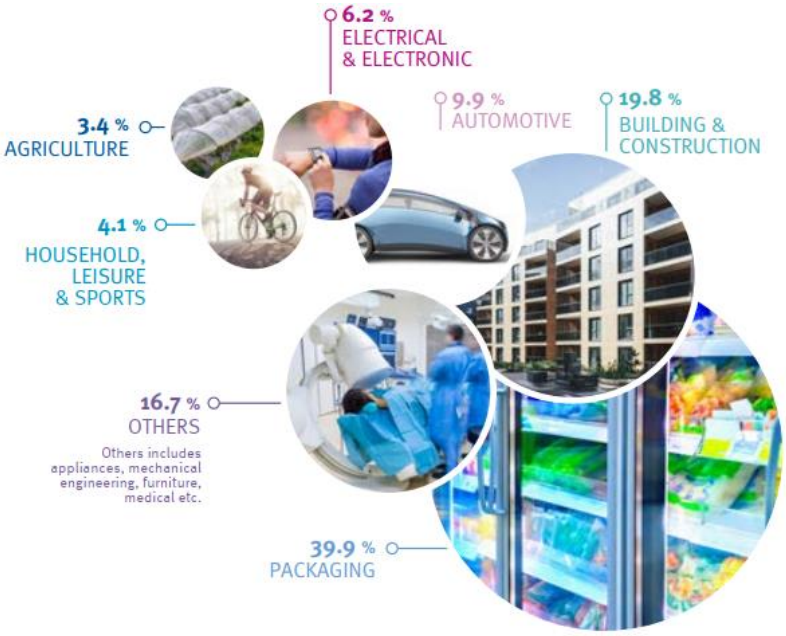
- Europska industrija plastike sedma je po redu po doprinosu ukupnom BDP-u Unije, time dostižući farmaceutsku industriju
- u 2018. godini prikupljeno je 9,4 milijuna tona otpadne plastike za reciklažu u svijetu.[12]

U 2018. godini u svijetu je proizvedeno oko 359 milijuna tona plastike, što je porast u odnosu na prethodnu, 2017. godinu kad je proizvedeno 348 milijuna tona, dok je u Europi 2018. godine proizvedeno 61,8 milijuna tona plastike, što je manje u odnosu na 64,4 milijuna tona proizvedenih prethodne godine.[12] Udio kojim svaki dio svijeta sudjeluje u proizvodnji ali i potrošnji plastike prikazan je slikom 1.3.



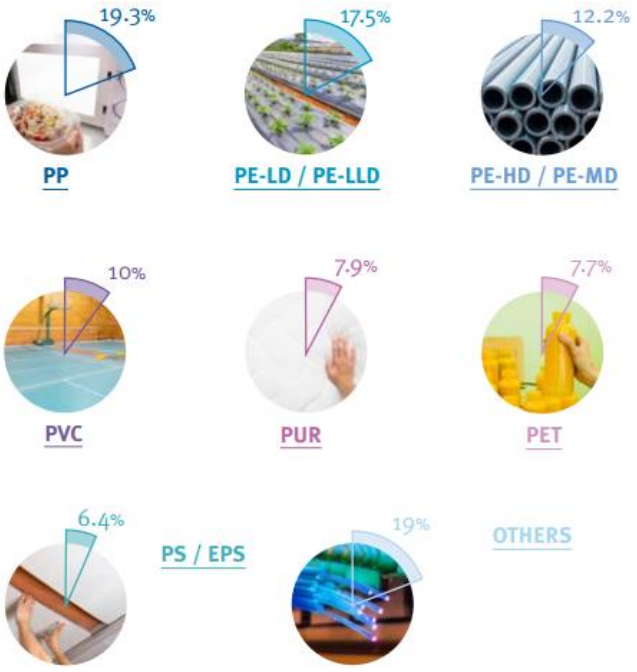

Slika 1.3. Udjeli kontinenata i regija svijeta u proizvodnji (označeno žutom bojom) i potrošnji (označeno ljubičastom bojom) plastike[13]

Od ukupno navedenih 61,8 milijuna tona plastike proizvedene u Europi 2018. godine, 51,2 milijuna tona otpada na termoplaste, poliuretane i ostale plastike koje su se preradile i preoblikovale u druge proizvode. U tome je većinskim dijelom (80 %) sudjelovalo 6 najvećih zemalja Europe: Njemačka (24,6 %), Italija (13,9 %), Francuska (9,4 %), Španjolska (7,6 %), Ujedinjeno Kraljevstvo (7,3 %) i Poljska (6,8 %) skupa s Benelux-om (4,6 %). Što se tiče sektora gospodarstva koji koriste polimerne materijale potvrđeno je da ambalažna industrija ima većinski udio, od čak 39,9 %, a slijedi je građevinska industrija s 19,8 % i automobilska industrija s 9,9 %, ostalo je prikazano slikom 1.4.




Slika 1.4. Distribucija proizvedene plastike po gospodarskim granama[12]

Ako se uzme u obzir da ove tri industrije čine većinu korištenja plastike u Europi, jasno je da je po potrošnji prvi polipropilen (19,3 %), najviše korišten polimerni materijal za izradu ambalaže i automobilskih dijelova, slijede ga polietilen niske (17,5 %) i visoke (12,2 %) gustoće, korišteni u ambalažnoj i građevinskoj industriji te poli(vinil-klorid) (10 %) korišten za izradu prozora i vrata, podova, izolacija, itd. Navedeno je detaljnije prikazano na slici 1.5.




Slika 1.5. Prikaz udjela pojedinog polimernog materijala u industrijskoj uporabi[12]

Naposljetku, kad se sve što se proizvede iskoristi, veliki dio polimernih materijala prelazi u otpad. Otpad je svaka tvar ili predmet koji posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti. Otpadom se smatra i svaki predmet i tvar čije su sakupljanje, prijevoz i obrada nužni u svrhu zaštite javnog interesa.[14] Dio nastalog otpada se sakupi i razdvoji na propisani način, dok nažalost veliki dio biva odbačen pogrešno i protivno propisima na neprikladnom mjestu. Od prikupljenog otpada, dio se reciklira, dio se energetski oporabi (spali) i poželjno samo manji dio odloži na odlagališta otpada. Od 29,1 milijuna tona otpadne plastike prikupljene u EU, 2018. godine, 32,5 % je reciklirano, 42,6 % energetski oporabljeno, a preostalih 24,9 % poslano na odlagalište. Ako se usporede ti podaci s onima iz 2006., broj plastike izdvojene za recikliranje se udvostručio (100 % porast), energetska oporaba je porasla za 77 %, a odlaganje na odlagališta otpada se smanjilo za 44 %. Slična situacija je i s otpadnom plastičnom ambalažom. U 2018. godini prikupljeno je 17,8 milijuna tona otpadne plastične ambalaže, od toga 42 % je reciklirano, 39,5 % je energetski oporabljeno i 18,5 % odloženo, što, u odnosu na 2006. godinu, bilježi porast za 92 % u recikliranju i 84 % u spaljivanju, te pad od 54 % u odlaganju. Od zemalja članica EU, Češka, Španjolska i Nizozemska su tri najaktivnije članice u kategoriji recikliranja plastične ambalaže (preko 50 % otpadne ambalaže se reciklira), Hrvatska je nažalost u zaostatku za većinom ostalih članica sa svega 24 % reciklirane plastične ambalaže, 2 % spaljene i prevelikih 74 % odložene ambalaže i to samo u kategoriji prikupljene plastične ambalaže.[12]

## 1.4. PLASTIKA I OKOLIŠ

Plastika je jedan od najkorištenijih materijala današnjice duboko integriran u društvo i gospodarstvo. Nažalost, jedno od svojstava koje čini ove materijale toliko popularnima – trajnost, također im omogućava dug život nakon što postanu otpad, što ih čini sveprisutnima i u okolišu. Manji dio globalnog plastičnog otpada otpada odlazi na reciklažu ili energetsku oporabu, dok ostatak prikupljenog otpada odlazi na odlagališta. Najveći problem stvara neprikupljeni, nepropisno odložen plastični otpad. Većina tog otpada naposljetku završi u svjetskim morima i oceanima bilo da je porijeklom iz kopnenih izvora (kontinentalni i priobalni pojas te rijeke koje se uljevaju u mora i oceane) ili samih morskih izvora (izlovljavanjem i uzgajanjem riba, školjkaša i mekušaca nastaje otpad poput mreža za lov i uzgoj, i brodskih olupina). Više od 70 % plastičnog otpada

koji pluta vodenim tijelom Zemlje dolazi iz kopnenih izvora. Prema podacima iz 2010. godine, u svijetu je proizvedeno 270 milijuna tona primarne plastike. Iste godine proizvedeno je 275 milijuna tona plastičnog otpada, vidljivo je da broj premašuje godišnju proizvodnju plastike, jer se u ovo ubraja i plastika proizvedena prijašnjih godina ali odbačena u 2010. godini. Plastični otpad koncentriran u priobalnim područjima (pojas širine 50 kilometara od obale do unutrašnjosti) predstavlja najveći rizik za ulazak u more, a iznosi skoro 100 milijuna tona, od čega je skoro 32 milijuna tona nepropisno odloženog tj. odbačenog otpada. 8 milijuna tona plastičnog otpada od spomenutih 32 ulazi u more, što čini 3 % ukupnog godišnjeg plastičnog otpada, a riječ je samo o otpadu koji dolazi iz kopnenih izvora (slika 1.6). Danas, 10 godina nakon, ove brojke su otprilike trećinu više.




Slika 1.6. Shematski prikaz puta plastičnog otpada iz kopnenih izvora do svjetskih mora i oceana za 2010. godinu[15]

Jednom kad plastika dospije do mora ili oceana njenu distribuciju i akumulaciju kontroliraju morske struje i vjetrovi. Zahvaljujući niskoj gustoći i plovnosti jedan dio plastike se zadržava na površini vode, međutim neke plastike veće gustoće od morske vode ili one šupljeg oblika poput boca i plastičnih vrećica koje će plutati dok u njih ne uđe voda i povuče ih prema dnu, tonu. Plastika koja dospije do dna polaganom se mehaničkom degradacijom uslijed konstantnog gibanja mora usitnjava i integrira u morski sediment, stoga u morima i oceanima postoji puno više plastike nego što je oku vidljivo. 2014. godine procijenjeno je da se u svjetskim površinskim morskim i oceanskim bazenima nalazi oko 269 tisuća tona plastike, od toga 65 % na sjevernoj hemisferi obzirom da ona ima veći priobalni pojas i koncentraciju stanovništva. Od

ukupnih 269 tisuća, malo više od 23 tisuće tona pripada Sredozemnom moru.[15] Radovi koji su proučavali sastav plastičnog otpada u Sredozemnom moru pokazuju da problem prisustva plastičnog otpada postoji u svim slojevima morskog ekosustava: na obalama, na površini mora te na morskom dnu u sedimentu. Većinu plastičnog otpada na morskom dnu epikontinentalnog pojasa čine već spomenuta jednokratna ambalaža i predmeti za kratkotrajnu upotrebu dok je to u nekim područjima otpad nastao pri akvakulturi (npr. uzgajališta dagnji). U priobalnom pojasu i uvalama (npr. Boka Kotorska) otpad na morskom dnu pripada primarno građevinskoj industriji i elektronici (odbačene mašine za rublje, frižideri, kompjuterski djelovi, automobilske gume...) što je posljedica slabog sustava nadgledanja i kažnjavanja ilegalnog bacanja otpada. Upravo u Jadransko - jonskoj makroregiji je zabilježen velik i zabrinjavajuć porast u morskom zagađenju krutim otpadom. Nekoliko rijeka uvelike sudjeluje u transportu vode i sedimenta u ovoj regiji. Na sjevero - zapadnom dijelu to su: Po, Reno, Adige, Brenta, Tagliamento i Soča, a na jugo - istočnom Buna/Bojana. Drugi izvori onečišćenja su: obalna urbanizacija (današnja populacija na obali Jadransko - jonske makroregije premašuje 3,5 milijuna ljudi), ispusti komunalne otpadne vode, nautika, ribolov i akvakultura (posebno u Italiji), morske naftne platforme, turizam i rekreacija. Države ove makroregije u kojima je pronađena najveća gustoća otpada su Grčka i Hrvatska, s najvećim udjelom plastičnih folija i vrećica u morskom otpadu. Prema obliku čestica najprisutniji su fragmenti, a prema veličini najveći dio pripada maloj makroplastici dužine od 25 do 50 mm. Od vrsta polimera dominantnu većinu čine polietilen (preko 60 %) i polipropilen (oko 20 %), što ukazuje na povećanu proizvodnju poliolefina u odnosu na ostale polimerne materijale. Najveće koncentracije plastičnog otpada u Hrvatskoj pronađene su na jugu države, uz obale otoka Visa (plaža Zaglav na otoku Visu dobila je titulu „iznimno prljave“ plaže prema CCI indeksu[1]), Mljeta i Korčule, poluotoka Pelješca i obale Dubrovnika. Sve od navedenih okrenute su prema otvorenom moru. Razlog ovome je visoka precipitacija u zimskim i proljetnim periodima kad se povećava izlazni tok rijeke Bune/Bojane i postojeći cirkulacijski režim struja i jakih južnih vjetrova koji pušu kroz godinu i nanose čestice plastike na obale i dna priobalnog pojasa.[16 - 18] Plastični otpad koji završi u moru šteti i živim organizmima stanovnicima ekosustava, a time i ljudima u čijem hranidbenom lancu se nalaze. Uzroci smrti životinja su najčešće: izgladnjivanje uslijed osjećaja sitosti koje uzrokuju velike količine plastike u želudcu ili nemogućnost hranjenja (posebice izraženo kod ptica kad

[1] CCI indeks - Clean Coast Index;CCI = CM ∗ K, gdje je CM gustoća otpadnih predmeta po $m^2$ plaže a K je konstanta koja iznosi 20.

im plastični predmet blokira kljun), nedostatak kisika ili nemogućnost kretanja uslijed zapetljavanja (u npr. otpadne ribarske mreže) i vanjsko ili unutarnje krvarenje uzrokovano oštećenjem organa ili tkiva oštrim predmetima (slika 1.7 a) i 1.7 b)). Otpadna plastika može nanjeti štetu i bentoskim organizmima, spužvama i žarnjacima koji obitavaju pri morskom dnu uzrokovajući hipoksiju i nemogućnost fototropnog i heterotropnog hranjenja.[16] Na području južnog Jadrana pronađeno je 26 % makroplastike u utrobama riba, i to najviše kod srdela i skuša (pelagijske ribe, konzumiraju lebdeću makroplastiku) dok je na području sjevernog Jadrana pronađeno čak 87 % mikroplastike u utrobama riba, i to kod arbuna i trlja (pridnene ribe, konzumiraju mikroplastiku integriranu u morski sediment). Od oblika polimernih materijala koji se pronalaze u utrobama ovih riba najčešće se pojavljuju filamenti (97,7 % probavljene mikroplastike) čiji su glavni izvori otpadne ribarske mreže i konopi te otpadna komunalna voda kojom razna vlakna pronalaze svoj put do mora.[19]



a) b)

Slika 1.7. Utjecaj plastičnog otpada na zdravlje i opstanak morskih životinja: a) kitopsina, najveća živuća riba na svijetu, hrani se filtriranjem vode, u opasnosti je od usisavanja otpadne plastične vrećice[20],b) tuljan zapetljan u niti otpadne ribarske mreže[21]

Osim što predstavlja ekološki problem, plastični otpad u morima ima štetne učinke i na gospodarstvo, smanjuje rast turizma i rekreacije, ribarstva i akvakulture, navigacije i morskog transporta, te time predstavlja teret društvu. Taj, danas globalni problem, potrebno je koordinirati na lokalnoj i provoditi na nacionalnoj razini, to se postiže uz intervencije na zakonskoj, tržišnoj i društvenoj razini. Na tržišnoj razini potrebno je prije svega prijeći s linearnog na kružni model gospodarenja plastikom, tj. napredak s „proizvedi-upotrijebi-baci“ sustava, na „dizajniraj-upotrijebi-prenamijeni-ponovno upotrijebi-recikliraj“ model. Osim toga, potrebno je smanjiti proizvodnju polimernih

materijala, te jednokratne predmete od plastike zamijeniti višekratnim predmetima izrađenim od biološki prihvatljivijih materijala (npr. zamijeniti proizvodnju polietilenskih vrećica s tekstilnim višekratnim vrećama). Na zakonskoj razini potrebno je dizajnirati jasan, strog i efikasan sustav zakona koji će definirati pravila i dozvoljene intervale za svaki stupanj gospodarenja plastikom, od njene proizvodnje do pretvorbe u otpad, te sustav nagrade i kazne za svaki od navedenih (u praksi se pokazalo da je novac najbolja motivacija za ljudsku svijest prema pridržavanju pravila). Kad se taj korak utemelji potrebno je uspostaviti ovlaštene organizacije koje će se pobrinuti da se svi sudionici pridržavaju pravila gospodarenja plastikom. Međutim, ovi koraci će eventualno smanjiti nastanak novog plastičnog otpada, ali što je s već nastalim otpadom koji će predstavljati teret za okoliš narednih par stoljeća? Da bi se udio već postojećeg otpada koji nije adekvatno zbrinut smanjio, potrebno je uspostaviti mrežu državnih, privatnih i volonterskih agencija, instituta i projekata koji bi, udruženim snagama, akcijama čišćenja okoliša, prikupljanja otpada i inovativnim idejama došli do rješenja kako smanjiti koncentracije zagađenja okoliša. U Europskoj Uniji Barcelonska konvencija je prva uredila pravila i upute kojima će se vršiti monitoring, procjena i pronalazak rješenja morskog zagađenja na Europskim regionalnim morima uz zakonsku obavezu za zemlje članice. Suglasnost populacije predstavlja najveću prepreku. Da bi zaista došlo do promjene potrebno je prihvaćanje i odobravanje društva. Prvi korak ka ovome je edukacija stanovništva. Kroz edukativne tečajeve, radionice i seminare se podiže kolektivna svijest i podrška zajednice. Veliku ulogu u ovome danas igraju mediji i društvene mreže. Reklamiranje „Go Green“ stila okuplja mlade ljude u ove svrhe, ali i služi kao svojevrstan pozitivan pečat na gospodarstva koja ga primjenjuju, koja njime dobivaju povjerenje potrošača i demonstriraju posvećenost rješavanju društvenih i ekoloških problema (slika 1.8). Kako bi se postigla odgovornost društva potrebno je ostvariti zdrav balans moralne i zakonske obaveze stanovništva prema čuvanju svog planeta. Ove tri sastavnice su usko isprepletene i poput zupčanika, sve tri se moraju okretati savršeno koordinirano kako bi stroj ispravno radio, svaki zubac mora sjesti na svoje mjesto. Pa tako država mora ponuditi industriji dovoljno dobru ponudu da bi došlo do zamjene materijala i plasiranja novih proizvoda, koji će se potom zakonskim odredbama nametnuti kupcima. Također mora urediti sustav prikupljanja otpada kojim će stimulirati građane na prikupljanje i odvajanje otpada i korištenje višekratne ambalaže, ali i omogućiti građanima edukaciju kojom će se poticati njihova želja i volja za očuvanjem okoliša. Isto to društvo svojim komentarima i odabirima proizvoda razdvaja

loše od dobrih robnih marki tako stimulirajući tržište da unaprijedi i nastavi raditi na proizvodnji ekološki prihvatljivih proizvoda time gradeći pozitivan imidž brenda. Kad društveni kolektiv radi prema istom cilju i time povećava vrijednost prirodnih bogatstava, to pozitivno utječe i na sliku države ili regije kojoj pripada to društvo što doprinosi razvoju turizma i putničkog prometa, itd. Dakle, u široj slici, jednom kad se zupčanici pokrenu ovaj stroj može napraviti velike i pozitivne promjene. Od 2020. godine u EU na snagu treba stupiti „Europski zeleni plan“ koji obuhvaća mjere za unaprjeđenje učinkovitog iskorištavanja resursa prelaskom na čisto kružno gospodarstvo te obnovu biološke raznolikosti i smanjenje onečišćenja, čime se potiče proizvođače na pronalazak inovativnih rješenja pri izboru sirovina i gospodarenju otpadom koja bi pomogla pri rješavanju krize s plastičnim otpadom. Cilj ovog plana je da Europa postane prvi „zeleni“ kontinent i time da pozitivan primjer ostatku svijeta. Kao i kod svakog projekta, između dobre ideje i uspješne provedbe stoji velika početna investicija i dugoročno planiranje, ali investicijski trošak za recikliranje danas, s vremenom znači smanjenje otpada koji nastaje pri proizvodnji i uštedu na primarnim sirovinama iskorištavanjem sekundarnih (recikliranih) sirovina.[22]




Slika 1.8. „Zero-waste“ kampanja za poticanje recikliranja i korištenje sekundarnih sirovina američkog automobilskog koncerna General Motors[23]

## 1.5. PLASTIKA I COVID-19

Dosad je naveden veliki broj negativnih učinaka plastike na čovjeka i okoliš, ali u svjetlu globalne pandemije koronavirusom prisiljeni smo razmisliti o prednostima koje pružaju ovi materijali. Prioritet u svijetu, posljednjih par mjeseci, je smanjenje i kontroliranje zaraze SARS-CoV-2 virusom, što uključuje razne mjere opreza od širenja zaraze poput nošenja zaštitne opreme i korištenja dezinficijensa, testiranja i liječenja uznapredovale bolesti. Ovi postupci izazivaju hiperprodukciju potrebnih predmeta koji su redom izrađeni upravo od plastike: jednokratni ogrtači i kombinezoni izrađeni od poliestera i polietilena, zaštitne maske izrađene od finih polipropilenskih vlakana koja zbog svojih hidrofobnih svojstava ne upijaju tjelesne tekućine i time štite od kapljičnog prijenosa virusa, viziri izrađeni od polikarbonata i poli(vinil-klorida) i zašitne rukavice od nitril kaučuka. Polimerni materijali koriste se i pri izradi: ambalaža za dezinficijense, štapića za uzimanje briseva nosa i grla, dijelova respiratora, šprica za injekcije i infuzije i mnogih drugih medicinskih pomagala. Međutim, porast u proizvodnji plastike nije primjećen samo u ovom sektoru. Strah od nedostatka prehrambenih i higijenskih proizvoda na policama trgovina natjerao je ljude na prekomjernu i nepotrebnu kupovinu u prvim mjesecima pandemije. Mjere socijalnog distanciranja i kućne izolacije uzrokovale su promjenu u načinu konzumiranja proizvoda i usluga. Hrana i piće se umjesto konzumacije na licu mjesta, u restoranima i kafićima, naručuju dostavom na kućnu adresu. Kupovina bilo kakve vrste proizvoda vrši se online s isporukom na kućnu adresu kako bi se izbjeglo šetanje po trgovinama, kontakt s ljudima i robom, time povećavajući rizik od prenošenja zaraze. Kako bi se naručeni proizvodi isporučili kupcima sigurno i neoštećeno potrebno ih je pakirati u prikladnu jednokratnu ambalažu – većinom izrađenu od plastike.[24] U svjetlu novog zadatka, pružanja usluga i zaštite ljudima u borbi protiv virusa, plastika se pokazala kao višestruki pobjednik. Razlozi tome su sljedeći:

- obzirom da se većina sirovina potrebnih za proizvodnju polimernih materijala dobiva iz nafte, čija je cijena od početka pandemije drastično pala, cijeli proces proizvodnje plastike je iznimno jeftin, a trenutna potražnja za njom na tržištu velika
- polimerne materijale je jednostavno preraditi i oblikovati po želji, njihova konverzija iz sirovog materijala u gotovi proizvod je brza obzirom da polimerni materijali hrane 3D printere koji izbacuju na tisuće proizvoda dnevno, kvaliteta koja je neophodna u utrci za pronalazak lijeka i spas ljudskih života

- polimerni materijali su čvrsti, kemijski i korozijski otporni, te imaju relativno glatku površinu što omogućuje njihovo jednostavno čišćenje, održavanje i dezinfekciju
- plastika je visoko inženjerski materijal čija svojstva se mogu modificirati raznim dodacima (npr. dodatak biocida da se postignu anti-bakterijska svojstva)
- plastika je lagana što je čini lakom za prenošenje i omogućava „in-situ“ proizvodnju i uporabu tamo gdje je najpotrebitija (npr. u vrhuncu pandemije, bolnice u Italiji imale su kroničnu potrebu za velikim brojem ventila za respiratore, u pomoć je priskočila kompanija iz Milana donjevši 3D printer u jednu od njih što je omogućilo produkciju potrebnih djelova za medicinske uređaje na licu mjesta)
- u doba pandemije kad vlada strah od prenošenja virusa ljudi su nepovjerljivi prema materijalima za ponovnu uporabu već radije odabiru jednokratne proizvode i ambalažu kojih se lako rješavaju, a plastika je, obzirom na navedena svojstva, kraljica među materijalima za izradu takvih predmeta.[25]

Loša strana ovog rastućeg trenda u proizvodnji plastike obzirom na novonastalu situaciju, je što eksponencijalni rast pokazuje i krivulja količine plastičnog otpada koji nastaje ponajprije svakodnevnim odlaganjem iskorištene jednokratne zaštitne opreme i ambalaže. Na vrhuncu pandemije u gradu Wuhan u Kini (gdje je sve počelo), bolnice su proizvodile više od 240 tona otpada dnevno naspram inače normalnih 40, zahvaljujući otpadnoj zaštitnoj opremi, a proizvodnja zaštitnih maski porasla je za 450 %. Pretpostavlja se da će Sjedinjene Američke Države u dva mjeseca pandemije generirati medicinskog otpada koliko bi, pod normalnim okolnostima, generirali u godinu dana. Prognozirano je da će tržište plastične ambalaže u 2020. godini porasti za 5,5 %. Tajlandska vlada je već prijavila porast u plastičnom i stiropornom otpadu, s 1500 tona na 6300 tona na dan, uslijed povećanog naručivanja hrane za van. Organizacija Opération Mer Propre u Francuskoj prijavila je velike količine zaštitnih rukavica, maski i bočica dezifincijensa pronađenih u moru. Tim iz OceansAsia prijavio je na desetke zaštitnih maski pronađenih na 100 metara plaže otoka Lantau u Soko otočju koje pripada Hong Kongu (slika 1.9). Zabrinjavajuće je što je riječ o slabo naseljenoj i nepristupačnoj lokaciji što sugerira da će se ovaj problem intenzivirati na populiziranijim područjima.



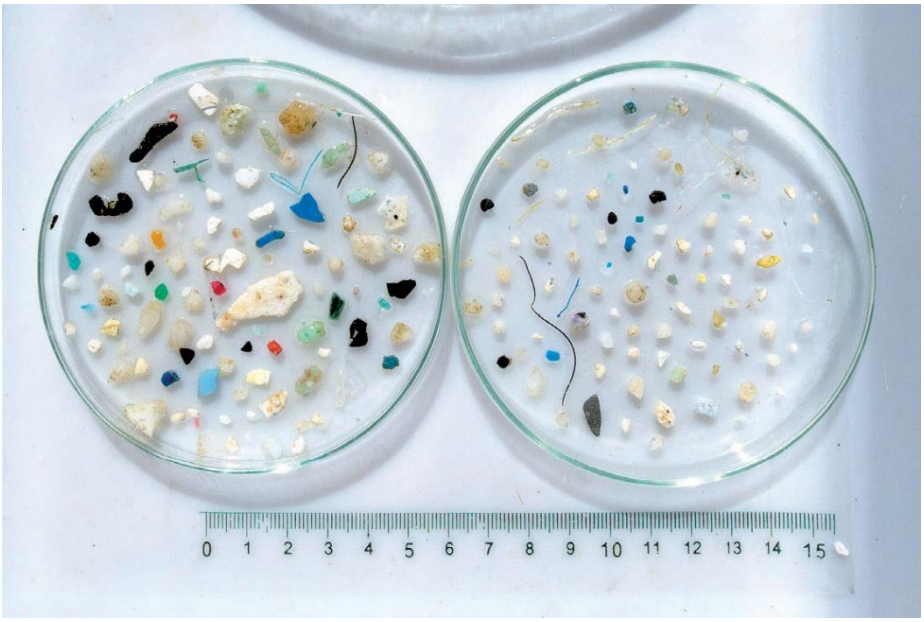
Slika 1.9. Odbačene jednokratne zaštitne maske nađene na obali otoka Lantau[26]

Pridržavanje mjera opreza brzo je postalo kontroverzno zbog neobzirnog i nepropisnog odlaganja otpada koje osim već postojećeg ekološkog uzrokuju i zdravstveni problem, obzirom da je riječ o opasnom medicinskom otpadu. Još jedan od tekućih problema je održavanje industrije recikliranja plastičnog otpada na nogama. Naime, količine novonastalog plastičnog otpada se drastično povećavaju svaki dan, a otkup već reciklirane plastike kao sekundarne sirovine je proizvođačima neisplativ zbog niske cijene primarne sirovine (nafte) radi koje se većina njih odlučuje za proizvodnju koristeći originalnu plastiku umjesto reciklirane. To je izazvalo veliki udarac na industriju recikliranja koja je prisiljena proizvoditi proizvod za kojeg nema kupca što znači da su rashodi veliki a prihoda nema.[27, 28] Iz prethodno navedenog je vidljivo da pandemija COVID-19 predstavlja veliki izazov za okoliš i zdravlje čovjeka, ali i za globalnu ekonomiju i društvo. Veliki broj mjera koje su trebale stupiti na snagu, poduzetih kako bi se u nadolazećim godinama smanjile količine plastičnog otpada u okolišu, kao što je postupno izbacivanje jednokratnih plastičnih vrećica i njihova zamjena višekratnim tekstilnim vrećicama, sada su odgođene ili stavljene na čekanje. Europsko vijeće, parlament i komisija 2018. godine postigli su politički dogovor da će do 2025. godine stopa recikliranja plastičnog otpada porasti do 65 %, a plastične ambalaže do 50 %, te da će nastaviti svoj rast za 1 % po godini.[24] Trenutna neizvjesna situacija ostavlja mnogo neodgovorenih pitanja. Kako da se zaštite oni koji su njom najteže pogođeni, a da se pri tom ne uništi planet na kojem se živi? Može li industrija recikliranja preživjeti postojeću i nadolazeću krizu? Može li se još uvijek postići kružni model gospodarenja plastikom obzirom na hiperprodukciju iste? Kakve dugoročne efekte nosi pandemija i koliko vremena će biti potrebno za oporavak od nje?

## 1.6. MIKROPLASTIKA

Plastika se općenito po veličini može podijeliti na: makroplastiku (> 25 mm), mezoplastiku (od 5 do 25 mm) i mikroplastiku (< 5 mm). Mikroplastika se dalje može podijeliti na malu (*engl. SMP – small microplastics*) veličine od 20 μm i 1 mm i veliku (*engl. LMP – large microplastics*) veličine od 1 mm do 5 mm. Pri uzorkovanju je važno prvo osigurati uzorke male mikroplastike, a potom velike kako ne bi došlo do kontaminacije uzoraka. Mikroplastične čestice karakteriziraju nejednaki, oštri i iskrivljeni rubovi, jednolika debljina, prepoznatljive boje i nedostatak stanične strukture.[29] Mikroplastika je sveobuhvatan pojam za heterogenu skupinu plastičnih čestica koje se razlikuju po veličini, obliku i boji (slika 1.10). Prema porijeklu može biti primarna i sekundarna. Primarna je već proizvedena kao mikroplastika, npr. u kozmetici (za pilinge) i kemijskoj industriji (kao prekursor za dobivanje drugih materijala). Sekundarna mikroplastika nastaje degradacijom većih komada plastike u okolišu uslijed mehaničke i kemijske degradacije.[30] Mikroplastične čestice imaju već spomenuti loš utjecaj na životinjski i biljni svijet kad uđu u hranidbeni sustav, ali osim što mogu oštetiti organe i tkiva, mogu i uzrokovati kemijsko trovanje postojanim organskim zagađivačima (*engl. POPs - persistent organic pollutants*) koji se u morskoj vodi nalaze u malim koncentracijama, ali se lako apsorbiraju na veliku specifičnu površinu mikroplastičnih čestica zahvaljujući njihovoj hidrofobnosti, čime im koncentracija postaje nekoliko redova veća od one u morskoj vodi. Plastika u probavnom sustavu sama po sebi ne bi trebala uzrokovati trovanje obzirom da je bioinertna i enzimi prisutni u probavnom sustavu živih bića ne mogu razgraditi takve visokomolekulske spojeve. Međutim, rezidualni monomeri, toksični aditivi, intermedijeri nastali polovičnom degradacijom ili spojevi za koje je ona prijenosni medij poput POPs-a iz morske vode mogu uzrokovati trovanje prilikom otpuštanja i razgradnje u probavi.[31] Također, mikroplastične čestice mogu biti nosioci teških metala. Na uzorcima mikroplastike iz sedimenta plaže Zaglav na Visu pronađena je dva reda veća koncentracija kadmija, bakra i nikla, te skoro tri reda veća koncentracija olova i cinka od one u okolnoj morskoj vodi.[32] Mikroplastični otpad predstavlja rastući problem u morskom ekosustavu obzirom da, čak da se i spriječi ulazak makroplastike u svjetska mora i oceane, nova mikroplastika bi i dalje nastajala degradacijom i usitnjavanjem već postojeće makroplastike. Informacije o morskom otpadu u Jadranskom i Jonskom moru te nadalje u Sredozemnom moru i dalje su

ograničene, nedosljedne i nepotpune, iako je poznato da je Sredozemno jedno od najzagađenijih svjetskih mora.




Slika 1.10. Mikroplastični otpad uzorkovan u velikom tihooceanskom otoku smeća[33]

Učinkovite mjere za kontrolu i suzbijanje morskog otpada u regiji su otežane nedostatkom pouzdanih znanstvenih podataka. Projekt DeFishGear nastao je kao odgovor na potrebu za učinkovitim rješavanjem problema morskog otpada u Jadransko - jonskoj makroregiji. Cilj mu je smanjiti kopnene i morske aktivnosti koje proizvode velike količine otpada i osigurati održivo upravljanje morskim i obalnim okolišem Jadranskog i Jonskog mora. Sedam zemalja koje imaju obalu na Jandranskom ili Jonskom moru sudjeluju u ovom projektu: Italija, Slovenija, Hrvatska, Bosna i Hercegovina, Crna Gora, Albanija i Grčka. Jedan od partnera je i Institut za oceanografiju i ribarstvo u Splitu koji je zaslužan za prikupljanje uzoraka obrađenih u ovom radu.[34] Ovaj protokol opisuje metodologiju za uzorkovanje, sortiranje i kemijsku analizu mikroplastike te identifikaciju polimernog materijala od kojeg su načinjene. Prilikom pripreme uzoraka za analizu potrebno im je odrediti prozirnost, boju i sortirati uzorke u odgovarajuće skupine prema obliku:

- filamenti (tanka, kratka ili duga vlakna, izgledaju poput konca)
- filmovi (nepravilnog oblika, fleksibilni i tanki)
- fragmenti (nepravilnog oblika, čvrsti i gusti, oštrih iskrivljenih rubova)
- granule (pravilnog okruglog oblika)
- peleti (nepravilnog okruglog oblika, obično ravni s jedne strane)
- pjene (mekog stanja, obično stiropor i poliuretanske pjene, žute do bijele boje).[29]

Identifikacija polimernog materijala vrši se FTIR spektroskopijom. U ovom radu tome je dodana i diferencijalna pretražna kalorimetrija.

## 1.7. TEHNIKE IDENTIFIKACIJE POLIMERNIH MATERIJALA

Identifikacija polimernog materijala podrazumijeva određivanje vrste i tipa te kemijskog sastava njegovog osnovnog sastojka. Karakterizacija se može provoditi kemijskim i strukturnim analizama, koje su u većini slučajeva vrlo složene, dugotrajne i zahtijevaju preciznost. Za primjenu u praksi za početak je dovoljno odrediti kojoj skupini polimer pripada i kakva se svojstva mogu prema tome očekivati. [2] Tehnike za ispitivanje strukture materijala korištene u ovom radu su: infracrvena spektroskopija i diferencijalna pretražna kalorimetrija.

### 1.7.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

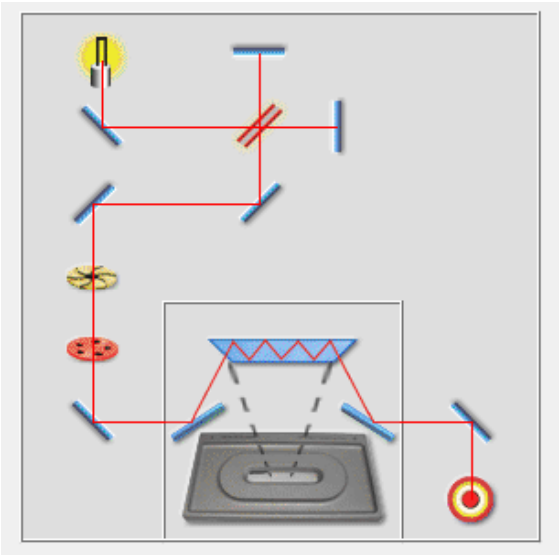
Infracrvena (IR) spektroskopija je jedna od najvažnijih i najčešće korištenih analitičkih metoda za ispitivanje strukture materijala. Razlog tome je visoka informacijska vrijednost IR spektra i mogućnost ispitivanja uzoraka svih agregatnih stanja. IR spektar je karakteristično svojstvo neke tvari, koje može poslužiti pri njenoj identifikaciji, zbog specifičnog položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpci, poput otisaka prstiju kod ljudi (IR spektri prikazani u rezultatima). Dođe li do interakcije elektromagnetskog zračenja s materijom moguća je apsorpcija energije zračenja u molekulskom sustavu materije. Naime, elektromagnetsko zračenje prenosi energiju na materiju, pri čemu su energija i frekvencija zračenja proporcionalne (Planck – Einsteinova jednadžba), što može izazvati povećanje vibracije ili rotacije atoma, te prijelaz u više energetsko stanje. Važno je znati da molekula može apsorbirati elektromagnetsko zračenje odgovarajuće frekvencije onda i samo onda ako je frekvencija ulaznog IR zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule te ako je s pobuđenom vibracijom dotične molekule ili atomske skupine povezana promjena dipolnog momenta. Što je promjena dipolnog momenta veća, veći je intenzitet apsorpcijske vrpce. IR spektar se dobije propuštanjem IR zračenja kroz uzorak te određivanjem koji udio upadnog zračenja se apsorbira pri određenoj energiji (frekvenciji). Frekvencija pri kojoj se pojavljuju pikovi na IR spektru odgovara

frekvenciji vibracije određenog dijela molekule. Međutim, frekvencije, izražene u Hertzima (Hz) u infracrvenom području su jako veliki brojevi ($\approx 10^{14}$-$10^{12}$) pa se zbog jednostavnosti koristi jedinica valni broj, $\bar{\nu}$ (broj valova u dužini od 1 cm). Elektromagnetsko IR zračenje se dijeli u tri valna područja: blisko (12820 - 4000 $cm^{-1}$), srednje (4000 - 400 $cm^{-1}$) i daleko (400 - 10 $cm^{-1}$). Za IR spektroskopiju općenito, najvažnije je srednje IR područje jer se u njemu zbog apsorpcije energije zračenja javljaju temeljne molekulske vibracije koje obuhvaćaju promjenu duljine veze, tj. istezanje veze (*engl. stretching*) i promjenu kuta između veza, tj. savijanje veze (*engl. bending*). U IR spektroskopiji uspoređuje se količina zračenja propuštenog kroz uzorak s pozadinskom propusnošću IR spektrometra (*engl. background*). Rezultat je IR spektar koji se obično prikazuje kao transmitancija ili propusnost, *T*, gdje je $T = I/I_0$ pri čemu je *I* intenzitet propuštenog zračenja, a $I_0$ intenzitet zračenja koje pada na uzorak pri određenom valnom broju. U kvantitativnim mjerenjima umjesto propusnosti se koristi apsorbancija, *A*, koja je s transmitacijom povezana izrazom: $A = log_{10}\ 1/T$ tj. $A = log_{10}\ I_0/I$.[2] Kod instrumenta s Fourierovom transformacijom koristi se jedan snop zračenja kod čega sve potrebne frekvencije istovremeno prolaze kroz instrument. Instrument ne sadrži disperzni element pa se sve valne duljine detektiraju i mjere simultano. Uz pomoć računala i korištenjem matematičkog algoritma (Fourierove transformacije) nastaje infracrveni spektar te se pristupa interpretaciji rezultata. Prednost FTIR-a nad disperznim spektrofotometrima je: brzina mjerenja, visoka osjetljivost i mogućnost odvajanja spektra otapala ili poznatih nečistoća od osnovnog spektra , jer se informaciju početno konvertira u digitalni signal, koji kompjuter može oduzeti.[35] Identifikacija uzoraka u ovom radu provedena je Perkin-Elmer Spectrum One spektrometrom korištenjem tehnike vodoravne prigušene totalne refleksije (*engl. Horizontal Attenuated Total Reflectance, HATR*) koja omogućava spektroskopiranje prahova, pasti, gelova, kapljevina i čvrstih uzoraka, poput plastičnog otpada (slika 1.11).




Slika 1.11. Perkin-Elmer Spectrum One spektrometar s dodatkom za snimanje HATR tehnikom[36]

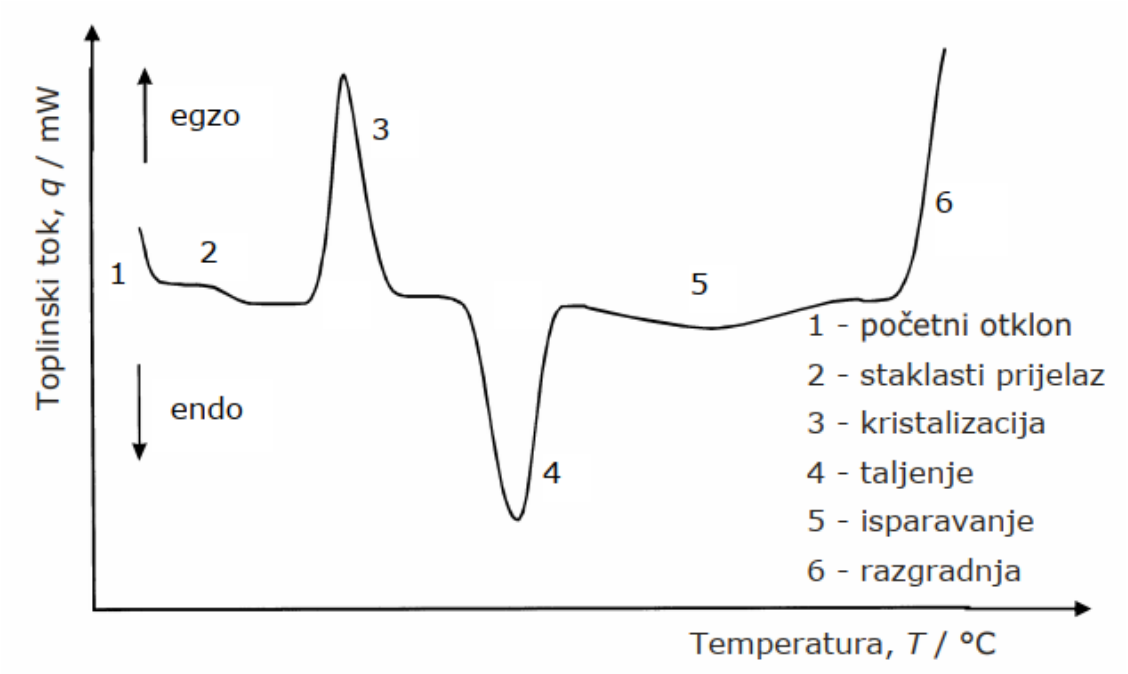
Uzorak se stavi na kristal visokog refrakcijskog indeksa (npr. cinkov selenid ili germanij), primjenom sile ručicom se osigura dobar kontakt uzorka s kristalom i snimi spektar. Izvedbe kristala ovise o agregatnom stanju uzorka. Zraka iz izvora IR zračenja prolazi kroz HATR dodatak, ulazi u kristal gdje se interno višestruko reflektira uzduž kristala i odlazi prema detektoru (slika 1.12). Pri svakoj refleksiji u kristalu zraka prodire nekoliko mikrona u uzorak koji se nalazi na kristalu, a detektor registrira intenzitet apsorpcije. Iz dobivenog spektrograma se dolazi do zaključka o kojem polimernom materijalu je riječ koristeći korelacijske tablice s karakterističnim IR vibracijama i/ili usporedbom sa spektrogramima poznatih polimera u IR atlasima ili računalnim bazama.[36]



Slika 1.12. Shematski prikaz refleksije IR zraka od izvora zračenja do detektora

### 1.7.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

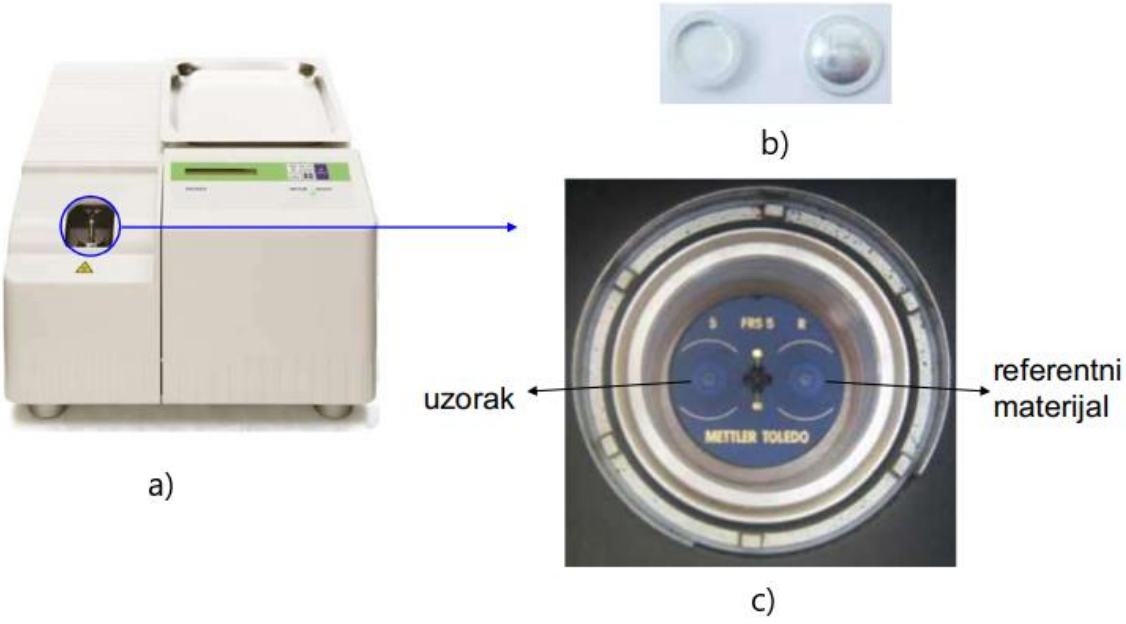
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je jedna od najvažnijih termoanalitičkih metoda kojom se bilježi toplinski tok ili snaga dovedena (ili odvedena) uzorku pri zagrijavanju (ili hlađenju) uzorka i referentnog materijala, programiranom brzinom u termostatiranom bloku i intertnoj atmosferi, u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi (npr. taljenje, isparavanje, kristalizacija ili umrežavanje) što rezultira endotermnom ili egzotermnom promjenom. Količina topline (snage) potrebna za održavanje temperature ćelije ispitka jednake temperaturi referentne ćelije tijekom prijelaza registrira se kao odmak od bazne linije na DSC krivulji (slika 1.13). Na ordinati su vrijednosti u miliwatima (mW), koje su ekvivalent brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u ispitku, a apscisa je kalibrirana u stupnjevima Celzijusa (°C).




Slika 1.13. Opći DSC termogram[2]

Endotermni prijelazi i promjena toplinskog kapaciteta očituju se kao minimumi, a egzotermni prijelazi kao maksimumi krivulje. DSC analizom mogu se dobiti podaci o fizikalnim promjenama, kemijskim procesima i kinetici reakcije za ispitivani polimer. Osnovne karakteristike koje se određuju ovom analizom su temperatura tališta, za kristalaste polimere i temperatura staklišta, za amorfne polimere. Talište je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije) i dolazi do promjene

agregatnog stanja uzorka (broj 4 na slici 1.13). Staklište je fazni prijelaz drugog reda pri kojem se mijenja toplinski kapacitet uzorka i dolazi do prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje, ali ne dolazi do promjene agregatnog stanja uzorka (broj 2 na slici 1.13). Kako kod niza kristalastih polimera udio amorfne faze može biti velik, moguće je postojanje oba prijelaza. Kako bi se dobili traženi rezultati DSC krivulju je potrebno prvo normalizirati po masi uzorka, integrirati površine ispod pikova i ekstrapolirati vrijednosti. Iz obrađene DSC krivulje mogu se dobiti podaci o temperaturama toplinskih prijelaza, toplinskom toku u ili iz ispitka (dH/dt), te djelomičnoj ili ukupnoj entalpiji (ΔH). Osnovne prednosti ove analize nad drugim termoanalitičkim metodama su brzina izvođenja ispitivanja i mala količina uzorka (desetak miligrama) potrebna za analizu. Snimanje i obrada podataka u ovom radu provedena je diferencijalnim pretražnim kalorimetrom DSC 823$^e$ (Mettler Toledo) i STAR$^e$ programom (slika 1.14 a)). Uzorak se pohranjuje u aluminijsku posudicu s poklopcem (slika 1.14 b)) koja se zatvara uz pomoć posebne preše. Mjerno osjetilo instrumenta ima dvije paralelne pozicije, na lijevu se smješta posudica s uzorkom a na desnu referentni materijal, prazna aluminijska posudica (slika 1.14 c)). Kad se sve namjesti, mjerni instrument se poklapa staklenim poklopcem, propušta se inertni plin i započinje programirano zagrijavanje unaprijed definiranom brzinom.[2]




Slika 1.14. a) Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler-Toledo DSC 823$^e$, b) Al posudica i poklopčić za DSC mjerenja, c) Mjerno osjetilo FRS 5 (120 Au-Au/Pd termoparova, rezolucija: 0,04 mW)[37]

# 2. EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1. MATERIJALI

Materijali analizirani u ovom radu uzorkovani su 2014. godine od strane Instituta za oceanografiju i ribarstvo u Splitu na dvije lokacije. Prvi set uzoraka sakupljen je na plaži Bačvice u Splitu, a drugi na ušću rijeke Neretve. Uzorkovanje, odvajanje, pročišćavanje i sortiranje u kategorije prema obliku odrađeno je sukladno pravilima propisanima DeFishGear protokolom na Institutu. Uzorci su dostavljeni na Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu u lipnju 2020. godine prethodno sortirani u staklene epruvete prema lokaciji i pripadajućoj kategoriji. Primljeno je 11 epruveta s uzorcima s lokacije Bačvice i 6 epruveta s lokacije ušća Neretve (slika 2.1). Prema veličini čestica, primljeni uzorci su svrstani u kategoriju velike mikroplastike (LMP) iako je analiza u nastavku potvrdila da svi uzorci ne pripadaju ovoj kategoriji. Ipak, u ovom radu je korišen kolektivan naziv „mikroplastika“ za sve uzorke.




Slika 2.1. Originalni uzorci s područja ušća Neretve

## 2.2. METODA RADA I APARATURA

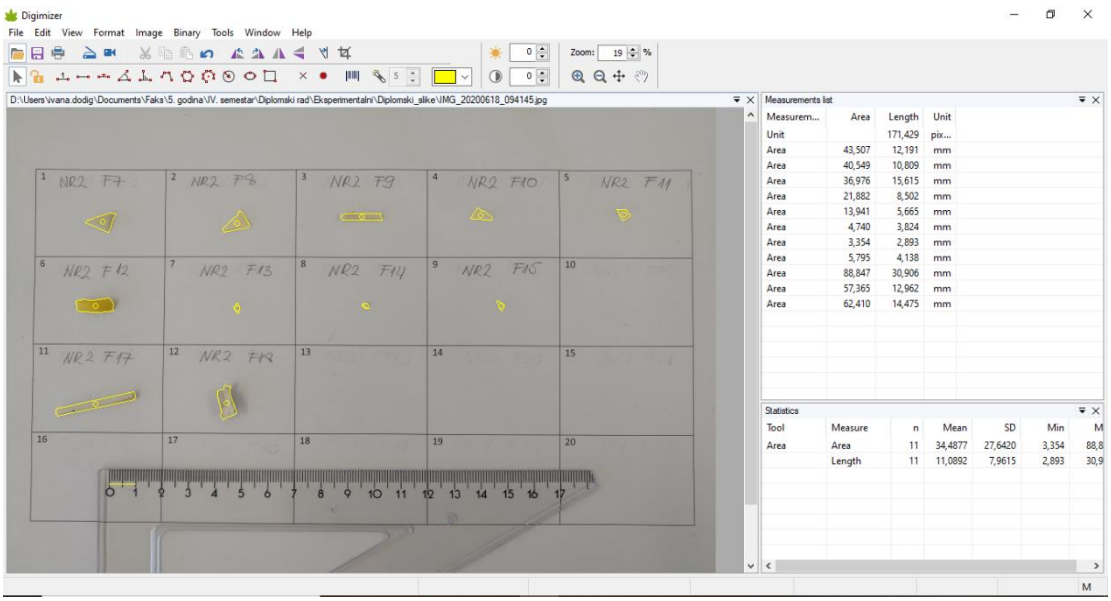
### 2.2.1. Određivanje fizikalnih veličina i svojstava

Nad ispitcima je najprije provedena vizualna analiza čime je određen oblik čestica, odgovarajuća boja i prozirnost/neprozirnost uzoraka. Potom im je određena pojedinačna masa pomoću analitičke vage Sartorius analytic (slika 2.2).



Slika 2.2. Analitička vaga Sartorius analytic

Površina i maksimalna dimenzija pojedinačnih ispitaka određena je pomoću računalnog programa Digimizer, jednostavnog i fleksibilnog programskog paketa za analizu slika koji omogućuje precizna mjerenja veličina poput površine, dužine, širine, visine, radijusa, itd. Program podržava više formata datoteka. Slike je moguće okretati i ispraviti, svjetlina i kontrast su podesivi, a moguće je primjeniti i nekoliko filtera.[38] U program se učita željena slika na kojoj se potom pokretom miša označe rubovi pojedinačnih čestica uz prethodno definiranu referentnu vrijednost koja se zada u milimetrima (slika 2.3). U istoj mjernoj jedinici prikazuju se i rezultati. Rezultati su prikazani u tablicama 3.1 – 3.10.




Slika 2.3. Obrada uzoraka s Neretve iz epruveta NR2 u računalnom programu Digimizer

### 2.2.2. Identifikacija polimernog materijala

Identifikacija vrste polimernih materijala koji grade ispitivane čestice mikroplastike provedena je snimanjem pojedinačnih ispitaka na FTIR spektrofotometru i diferencijalnom pretražnom kalorimetru.

Spektroskopija je provedena na Perkin-Elmer Spectrum One spektrometru korištenjem tehnike vodoravne prigušene totalne refleksije (*engl. Horizontal Attenuated Total Reflectance, HATR*) prikazanog na slici 2.4.



Slika 2.4. Perkin-Elmer IR spektrometar s HATR dodatkom i pratećim Spectrum One programom

Prije snimanja spektra ispitka u izborniku na računalu je podešen interval valnog područja, od 4000 do 650 $cm^{-1}$ uz spektralnu rezoluciju 4 $cm^{-1}$, i broj snimanja ispitka (ispitci su snimljeni 10 puta, konačni spektar je srednja vrijednost deset uzastopno snimljenih spektara) te je ispitku dodjeljen pripadajući naziv. Potom je snimljen spektar pozadine *(engl. background)* tj. spektar kristala kako u konačnom spektru ne bi imali interferencija. Sljedeći korak je snimanje ispitaka. Ispitak je pažljivo stavljen i centriran na Zn-Se kristal za snimanje čvrstih ispitaka. Potom je na njega stavljen poklopac koji se pomoću poluge priteže i time vrši pritisak na kristal čime se ostvaruje dobar kontakt između kristala i ispitka. Pri pritezanju poluge se vrijednost primjenjene sile prati na računalu. Prelaskom sile preko iznosa od 150 jedinica riskira se oštećenje ili pucanje kristala. Po završetku snimanja ispitka, poluga se otpusti, poklopac se ukloni, a ispitak se

pažljivo odstrani pincetom. Kristal se potom očisti acetonom i ispolira glatkom tkaninom. Potrebno je sačekati par minuta prije snimanja sljedećeg ispitka kako bi aceton ispario. Isti postupak ponavlja se za sljedeće ispitke. Dobiveni IR spektri uspoređeni su sa spektrima iz IR atlasa i računalne baze na temelju čega je donesen zaključak o vrsti polimernog materijala u pojedinačnim ispitcima.

Za termoanalizu korišten je diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler-Toledo DSC 823$^e$ prikazan na slici 2.5. Na uređaj su povezani: računalo, hladnjak koji omogućava rad pri temperaturama nižim od sobne (do – 80 °C) i plinska boca s dušikom koji osigurava snimanje uzoraka u inertnoj atmosferi.



Slika 2.5. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler-Toledo DSC 823$^e$ s pratećim programom STAR$^e$

Prije snimanja potrebno je pripremiti uređaj i uzorke za rad. Prvo se uključe računalo, uređaj i hladnjak. Potom se otvori boca s dušikom i uređaj se termostatira uz konstantan protok plina od 30 mL min$^{-1}$. Kad se uređaj stavi u stand-by kreće se na pripremu uzoraka. Ispitci se važu i smještaju pažljivo u aluminijske posudice koje se potom, uz pomoć posebne Mettler-Toledo preše za DSC posudice, zatvaraju aluminijskim poklopčićima. Na poklopčićima je prethodno potrebno izbušiti rupicu koja osigurava izlazak plinovitih produkata koji mogu nastati hlapljenjem i razgradnjom, u suprotnom bi moglo doći do eksplozije posudice i oštećenja uređaja. Tako pripremljeni ispitci se, jedan po jedan, stavljaju na lijevu poziciju u mjernoj ćeliji. Na desnu poziciju se stavlja referentni materijal, tj. prazna aluminijska posudica. Mjerni instrument se potom poklapa

izolacijskim staklenim zvonom. Prije snimanja u izborniku je potrebno podesiti brzinu zagrijavanja na 20 °C $min^{-1}$ i ispitku dodjeliti odgovarajući naziv. Klikom na start u računalnom izborniku počinje zagrijavanje mjerne ćelije. Po završetku snimanja na računalu se dobije DSC krivulja analiziranog ispitka koju je potom potrebno obraditi u STAR$^e$ programu. Iz obrađene krivulje odrede se podaci o temperaturama tališta ili stakliša te se isti usporede s poznatim vrijednostima za svaki polimer iz literature.

Obje metode su pokazale ograničenja pri snimanju izrazito malih čestica mikroplastike. Stoga su među ispitcima odabrani veći, koje je bilo moguće snimiti, a to su svi s područja Neretve i 40 komada s područja Split – Bačvice. Taj nedostatak bi se mogao ispraviti korištenjem IR mikroskopa. Rezultati su prikazani slikama 3.1 – 3.17 i tablicom 3.11.

# 3. REZULTATI

## 3.1. REZULTATI KARAKTERIZACIJE UZORAKA MIKROPLASTIKE

U ovom radu obrađeno je 228 ispitaka s plaže Bačvice u Splitu, od izvornih 354 i 34 ispitka s područja ušća Neretve, od izvornih 120. Preostale mikroskopske ispitke nije bilo moguće obraditi dostupnom aparaturom te su izdvojeni za kasniju obradu IR mikroskopijom. U tablicama 3.1 i 3.2 prikazani su rezultati razvrstavanja uzoraka u kategorije prema obliku definirane DeFishGear protokolom za lokacije Bačvice i Neretva.

Tablica 3.1. Razvrstavanje uzoraka mikroplastike u kategorije za lokaciju Bačvice

| Kategorija | Filamenti | Filmovi | Fragmenti | Granule | Peleti | Pjene |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Broj | 1 | 3 | 208 | 2 | 1 | 13 |

Tablica 3.2. Razvrstavanje uzoraka mikroplastike u kategorije za lokaciju Neretva

| Kategorija | Filmovi | Fragmenti |
|---|---|---|
| Broj | 2 | 32 |

U nastavku je uzorcima određena boja, prozirnost/neprozirnost, masa, površina i maksimalna dimenzija. Zbirni rezultati su prikazani tablicama 3.3 – 3.8 za lokaciju Bačvice i tablicama 3.9 i 3.10 za lokaciju Neretva.

Tablica 3.3. Podaci za filamente s lokacije Bačvice

| Naziv | Boja | Prozirno/Neprozirno | Masa (g) | Površina ($mm^2$) | Maksimalna dimenzija (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| FI1 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0046 | 4,836 | 5,510 |

Tablica 3.4. Podaci za filmove s lokacije Bačvice

| Naziv | Boja | Prozirno/Neprozirno | Masa (g) | Površina ($mm^2$) | Maksimalna dimenzija (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| FL1 | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0098 | 20,226 | 8,498 |
| FL2 | ŽUTA | NEPROZIRNO | 0,0050 | 14,651 | 6,422 |
| FL3 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0005 | 3,789 | 2,502 |

Tablica 3.5. Podaci za fragmente s lokacije Bačvice

| Naziv | Boja | Prozirno/Neprozirno | Masa (g) | Površina ($mm^2$) | Maksimalna dimenzija (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| F1 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0375 | 41,221 | 18,371 |
| F2 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0018 | 5,281 | 3,466 |
| F3 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0017 | 1,478 | 1,880 |
| F4 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0008 | 1,707 | 1,768 |
| F5 (2 kom) | ZELENA | NEPROZIRNO | 0,0004 | 1,791 | 2,036 |
| F6 | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0120 | 7,172 | 3,923 |
| F7 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0041 | 3,453 | 2,675 |
| F8 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0028 | 2,734 | 2,050 |
| F9 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0015 | - | - |
| F10 | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0018 | 10,753 | 4,538 |
| F11 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0056 | 2,967 | 2,937 |
| F12 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0037 | 4,722 | 3,123 |
| F13 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0034 | 2,900 | 2,487 |
| F14 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0016 | 2,521 | 2,130 |
| F15 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0023 | 1,859 | 2,249 |
| F16 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0012 | 1,063 | 1,484 |
| F17 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0000 | - | - |
| F18 | - | PROZIRNO | 0,0232 | 10,083 | 4,207 |
| F19 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0016 | 5,981 | 4,005 |
| F20 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0019 | - | - |
| F21 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0037 | 4,726 | 3,005 |
| F22 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0031 | 3,733 | 2,757 |
| F23 | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0004 | 2,575 | 2,767 |
| F24 (3 kom) | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0029 | 4,733 | 3,622 |
| F25 | ZELENA | NEPROZIRNO | 0,0028 | 2,212 | 2,316 |
| F26 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0017 | 1,853 | 1,868 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| F27 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0007 | 1,885 | 2,103 |
| F28 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0017 | 1,092 | 1,323 |
| F29 | NARANČASTA | NEPROZIRNO | 0,0004 | 1,484 | 1,751 |
| F30 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0009 | - | - |
| F31 | - | PROZIRNO | 0,0906 | 159,878 | 27,636 |
| F32 | - | PROZIRNO | 0,1002 | 39,561 | 8,401 |
| F33 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0206 | 7,467 | 3,517 |
| F34 | LJUBIČASTA | NEPROZIRNO | 0,0010 | 4,703 | 3,526 |
| F35 | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0012 | 2,350 | 2,128 |
| F36 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0105 | 8,656 | 4,104 |
| F37 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0053 | 3,400 | 3,179 |
| F38 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0020 | 3,235 | 2,432 |
| F39 | ROZA | NEPROZIRNO | 0,0050 | 2,764 | 2,234 |
| F40 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0038 | 2,896 | 2,444 |
| F41 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0034 | 2,194 | 2,095 |
| F42 | ŽUTA | NEPROZIRNO | 0,0026 | 1,907 | 2,337 |
| F43 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0037 | 2,628 | 2,026 |
| F44 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0030 | 2,896 | 2,523 |
| F45 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0028 | 2,797 | 2,266 |
| F46 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0042 | 3,197 | 2,947 |
| F47 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0051 | 3,309 | 2,289 |
| F48 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0033 | 2,172 | 2,088 |
| F49 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0030 | 2,140 | 2,049 |
| F50 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0025 | 2,308 | 2,192 |
| F51 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0016 | 1,570 | 1,651 |
| F52 | - | PROZIRNO | 0,0029 | 3,483 | 2,658 |
| F53 | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0005 | 0,804 | 1,171 |
| F54 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0024 | 2,462 | 2,107 |
| F55 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0045 | 2,513 | 2,044 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| F56 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0023 | 2,213 | 2,102 |
| F57 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0022 | 1,766 | 1,702 |
| F58 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0029 | 2,025 | 1,884 |
| F59 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0023 | 2,089 | 1,858 |
| F60 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0017 | 1,605 | 1,780 |
| F61 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0030 | 1,633 | 1,716 |
| F62 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0017 | 1,006 | 1,695 |
| F63 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0019 | 0,461 | 1,153 |
| F64 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0014 | 0,956 | 1,344 |
| F65 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0015 | 1,799 | 1,688 |
| F66 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0005 | 1,342 | 1,622 |
| F67 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0005 | - | - |
| F68 | - | PROZIRNO | 0,0313 | 65,238 | 12,288 |
| F69 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0512 | 10,954 | 5,299 |
| F70 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0310 | 9,245 | 4,511 |
| F71 | ZELENA | PROZIRNO | 0,0127 | 6,632 | 4,449 |
| F72 | ZELENA | PROZIRNO | 0,0057 | 4,578 | 3,336 |
| F73 | ZELENA | PROZIRNO | 0,0030 | 2,586 | 2,440 |
| F74 | ŽUTA | PROZIRNO | 0,0082 | 7,110 | 3,857 |
| F75 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0051 | 2,571 | 2,139 |
| F76 | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0013 | 2,272 | 1,903 |
| F77 | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0029 | 2,414 | 2,188 |
| F78 | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0007 | 1,732 | 1,679 |
| F79 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0057 | 3,754 | 2,872 |
| F80 | ROZA | NEPROZIRNO | 0,0026 | 2,991 | 2,495 |
| F81 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0048 | 1,889 | 1,755 |
| F82 | ZELENA | NEPROZIRNO | 0,0037 | 2,836 | 2,551 |
| F83 | ZELENA | NEPROZIRNO | 0,0049 | 3,701 | 2,711 |
| F84 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0019 | 1,688 | 1,715 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| F85 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0011 | 1,176 | 1,511 |
| F86 | CRVENA | NEPROZIRNO | 0,0020 | 1,887 | 2,049 |
| F87 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0017 | 2,181 | 2,443 |
| F88 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0020 | 2,065 | 1,954 |
| F89 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0023 | 1,582 | 1,671 |
| F90 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0082 | 3,113 | 2,467 |
| F91 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0089 | 3,304 | 2,525 |
| F92 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0055 | 3,633 | 2,585 |
| F93 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0056 | 2,398 | 2,302 |
| F94 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0038 | 1,223 | 1,542 |
| F95 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0057 | 3,228 | 2,512 |
| F96 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0026 | 3,452 | 2,488 |
| F97 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0030 | 1,895 | 1,851 |
| F98 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0026 | 2,221 | 2,012 |
| F99 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0016 | 1,942 | 1,823 |
| F100 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0021 | 1,791 | 1,699 |
| F101 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0047 | 3,197 | 2,822 |
| F102 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0068 | 3,386 | 2,417 |
| F103 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0054 | 2,362 | 2,565 |
| F104 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0037 | 2,688 | 2,352 |
| F105 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0038 | 2,455 | 2,097 |
| F106 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0023 | 1,453 | 1,552 |
| F107 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0023 | 1,589 | 1,582 |
| F108 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0043 | 1,950 | 1,871 |
| F109 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0020 | 2,263 | 2,057 |
| F110 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0015 | 1,183 | 1,459 |
| F111 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0019 | 1,887 | 2,049 |
| F112 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0013 | 3,541 | 2,452 |
| F113 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0015 | 1,338 | 1,535 |
| F114 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0034 | 2,494 | 2,037 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| F115 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0032 | 1,684 | 2,285 |
| F116 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0017 | 0,983 | 1,312 |
| F117 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0015 | 1,643 | 1,662 |
| F118 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0011 | 1,637 | 1,666 |
| F119 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0016 | 1,000 | 1,327 |
| F120 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0017 | 1,360 | 1,522 |
| F121 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0010 | 1,044 | 1,407 |
| F122 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0010 | 1,145 | 1,715 |
| F123 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0018 | 2,278 | 2,142 |
| F124 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0017 | 0,980 | 1,312 |
| F125 | BIJELA | PROZIRNO | 0,0024 | 1,672 | 1,963 |
| F126 | - | PROZIRNO | 0,0014 | 0,754 | 1,437 |
| F127 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0014 | 0,591 | 1,114 |
| F128 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0033 | - | - |
| F129 | BIJELA | PROZIRNO | 0,0431 | 12,359 | 5,215 |
| F130 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0094 | 4,844 | 3,319 |
| F131 | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0019 | 1,912 | 1,953 |
| F132 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0011 | 1,135 | 1,449 |
| F133 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0008 | 0,714 | 1,283 |
| F134 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0027 | 1,812 | 2,025 |
| F135 | ZELENA | NEPROZIRNO | 0,0014 | 1,337 | 1,531 |
| F136 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0011 | 0,964 | 1,296 |
| F137 | BIJELA | PROZIRNO | 0,0013 | 1,485 | 1,759 |
| F138 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0013 | 1,165 | 1,683 |
| F139 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0000 | - | - |
| F140 | BIJELA | PROZIRNO | 0,0014 | 0,634 | 1,143 |
| F141 | ZELENA | NEPROZIRNO | 0,0036 | 2,912 | 2,384 |
| F142 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0009 | 2,367 | 2,094 |
| F143 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0012 | 1,520 | 1,608 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| F144 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0022 | 0,968 | 1,338 |
| F145 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0020 | 1,309 | 1,501 |
| F146 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0011 | 1,519 | 1,738 |
| F147 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0021 | 3,716 | 2,802 |
| F148 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0028 | 1,609 | 1,875 |
| F149 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0020 | 1,620 | 1,819 |
| F150 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0017 | 2,656 | 2,487 |
| F151 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0027 | 1,897 | 1,917 |
| F152 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0013 | 0,973 | 1,664 |
| F153 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0024 | 3,725 | 2,669 |
| F154 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0009 | 1,752 | 1,827 |
| F155 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0007 | 1,181 | 1,446 |
| F156 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0017 | 1,293 | 1,466 |
| F157 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0023 | 4,151 | 3,467 |
| F158 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0017 | - | - |
| F159 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0112 | 8,188 | 4,337 |
| F160 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0077 | 4,424 | 2,777 |
| F161 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0048 | 3,661 | 2,975 |
| F162 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0031 | 2,528 | 2,214 |
| F163 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0016 | 1,489 | 1,583 |
| F164 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0007 | 1,548 | 1,997 |
| F165 | ZELENA | NEPROZIRNO | 0,0019 | 2,022 | 2,581 |
| F166 | ZELENA | PROZIRNO | 0,0015 | 2,242 | 2,846 |
| F167 | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0009 | 1,770 | 2,532 |
| F168 | CRVENA | NEPROZIRNO | 0,0011 | 1,078 | 1,372 |
| F169 | CRVENA | NEPROZIRNO | 0,0005 | 0,831 | 1,498 |
| F170 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0026 | 1,490 | 1,580 |
| F171 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0031 | 2,082 | 1,862 |
| F172 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0018 | 1,036 | 1,419 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| F173 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0012 | 0,870 | 1,203 |
| F174 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0016 | 1,020 | 1,388 |
| F175 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0023 | 2,248 | 2,202 |
| F176 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0028 | 1,887 | 2,037 |
| F177 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0006 | 1,065 | 1,444 |
| F178 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0010 | 0,847 | 1,322 |
| F179 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0009 | 1,090 | 1,335 |
| F180 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0009 | 0,828 | 1,311 |
| F181 (4 kom) | - | PROZIRNO | 0,0033 | 1,207 | 1,945 |
| F182 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0029 | 1,336 | 1,068 |
| F183 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0075 | 3,487 | 2,845 |
| F184 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0037 | 2,748 | 2,388 |
| F185 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0040 | 2,102 | 1,873 |
| F186 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0018 | 1,438 | 1,873 |
| F187 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0023 | 1,866 | 2,054 |
| F188 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0021 | 1,216 | 2,029 |
| F189 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0022 | 1,588 | 1,668 |
| F190 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0019 | 1,335 | 1,576 |
| F191 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0016 | 1,044 | 1,637 |
| F192 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0007 | 1,374 | 1,540 |
| F193 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0008 | 0,991 | 1,296 |
| F194 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0012 | 0,765 | 1,223 |
| F195 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0011 | 0,989 | 1,449 |
| F196 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0035 | 2,034 | 1,864 |
| F197 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0020 | 1,184 | 1,579 |
| F198 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0016 | 1,952 | 1,785 |
| F199 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0014 | 1,126 | 1,436 |
| F200 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0015 | 1,149 | 1,366 |
| F201 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0011 | 1,001 | 1,333 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| F202 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0006 | 0,839 | 1,443 |
| F203 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0012 | 0,812 | 1,213 |
| F204 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0008 | 0,950 | 1,514 |
| F205 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0006 | 0,902 | 1,381 |
| F206 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0012 | 0,878 | 1,165 |
| F207 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0010 | 1,204 | 1,608 |
| F208 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0012 | 1,043 | 1,381 |
| F209 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0008 | 1,207 | 1,558 |
| F210 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0008 | 0,836 | 1,363 |
| F211 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0007 | 1,123 | 1,475 |
| F212 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0083 | - | - |

Tablica 3.6. Podaci za granule s lokacije Bačvice

| Naziv | Boja | Prozirno/Neprozirno | Masa (g) | Površina ($mm^2$) | Maksimalna dimenzija (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| G1 | KREM | NEPROZIRNO | 0,0022 | 1,293 | 1,543 |
| G2 | ROZA | NEPROZIRNO | 0,0064 | 2,908 | 2,187 |

Tablica 3.7. Podaci za pelete s lokacije Bačvice

| Naziv | Boja | Prozirno/Neprozirno | Masa (g) | Površina ($mm^2$) | Maksimalna dimenzija (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| PE1 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0261 | 14,325 | 4,581 |

Tablica 3.8. Podaci za pjene s lokacije Bačvice

| Naziv | Boja | Prozirno/Neprozirno | Masa (g) | Površina ($mm^2$) | Maksimalna dimenzija (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| P1 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,1028 | 104,710 | 14,118 |
| P2 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0018 | 16,446 | 4,915 |
| P3 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0004 | 9,534 | 3,732 |
| P4 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0041 | 16,347 | 6,857 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| P5 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0005 | 9,328 | 4,194 |
| P6 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0013 | - | - |
| P7 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0000 | 11,477 | 6,386 |
| P8 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0009 | 7,012 | 4,171 |
| P9 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0001 | 18,335 | 6,238 |
| P10 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0041 | 53,741 | 10,426 |
| P11 | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0027 | 19,676 | 6,199 |
| P12 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0010 | 11,572 | 4,969 |
| P13 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0000 | 11,187 | 4,568 |

Tablica 3.9. Podaci za filmove s lokacije Neretva

| Naziv | Boja | Prozirno/Neprozirno | Masa (g) | Površina ($mm^2$) | Maksimalna dimenzija (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| FL1 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0056 | 41,481 | 9,779 |
| FL2 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0158 | 113,924 | 14,951 |

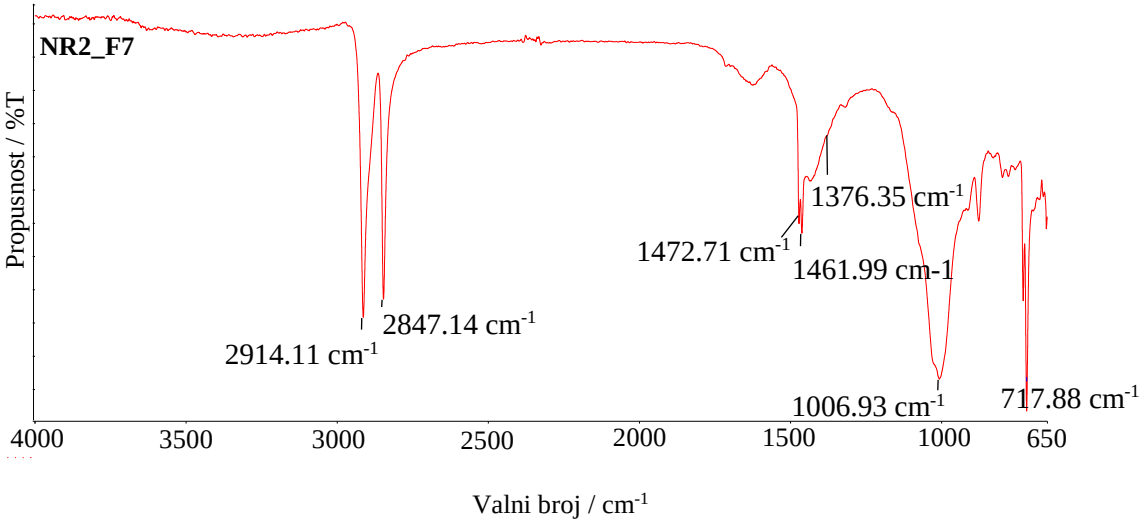
Tablica 3.10. Podaci za fragmente lokacije Neretva

| Naziv | Boja | Prozirno/Neprozirno | Masa (g) | Površina ($mm^2$) | Maksimalna dimenzija (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| F1 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,1278 | 85,606 | 21,939 |
| F2 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0470 | 46,133 | 17,315 |
| F3 | PLAVA | NEPROZIRNO | 0,0146 | 55,795 | 18,117 |
| F4 | CRNA | NEPROZIRNO | 0,0094 | 7,187 | 3,968 |
| F5 | - | PROZIRNO | 0,0006 | 6,010 | 3,480 |
| F6 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0167 | - | - |
| F7 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0593 | 43,507 | 12,191 |
| F8 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0252 | 40,549 | 10,809 |
| F9 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0339 | 36,976 | 15,615 |
| F10 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0139 | 21,882 | 8,502 |
| F11 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0083 | 13,941 | 5,665 |

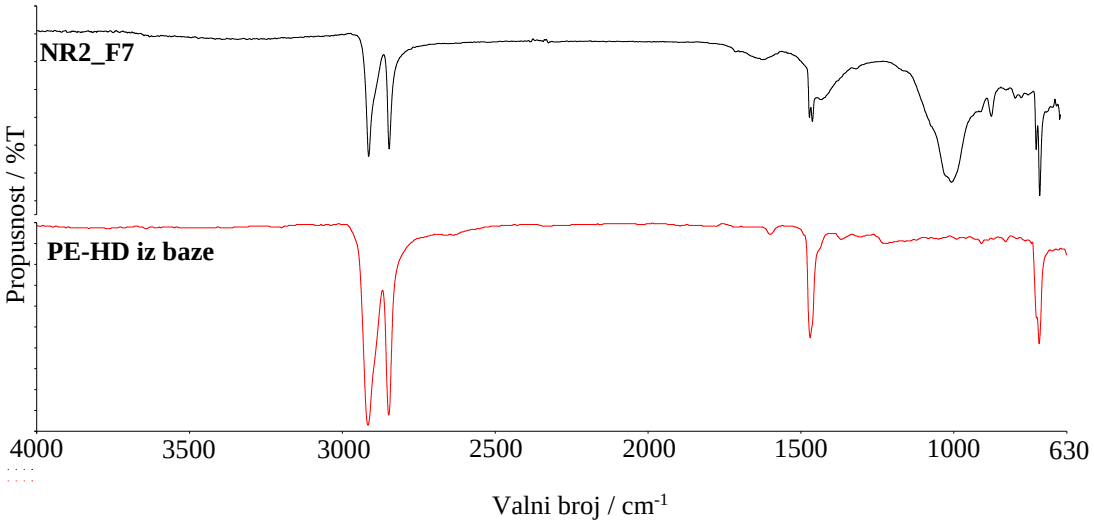
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| F12 | ŽUTA | NEPROZIRNO | 0,0624 | 62,410 | 14,475 |
| F13 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0019 | 4,740 | 3,824 |
| F14 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0019 | 3,354 | 2,893 |
| F15 | BIJELA | PROZIRNO | 0,0030 | 5,795 | 4,138 |
| F16 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0144 | - | - |
| F17 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0816 | 88,847 | 30,906 |
| F18 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0108 | 57,365 | 12,962 |
| F19 | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0011 | - | - |
| F20 | PLAVA | NEPROZIRNO | 0,1992 | 147,306 | 17,824 |
| F21 (2 kom) | SIVA | NEPROZIRNO | 0,0118 | 14,226 | 5,078 |
| F22 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0319 | - | - |
| F23 | ZELENA | NEPROZIRNO | 0,0860 | 105,524 | 16,461 |
| F24 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0409 | 51,854 | 20,960 |
| F25 | ROZA | NEPROZIRNO | 0,0066 | 13,455 | 6,396 |
| F26 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0036 | 8,469 | 4,551 |
| F27 | - | PPROZIRNO | 0,0029 | 5,055 | 3,686 |
| F28 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0179 | - | - |
| F29 | ROZA | PROZIRNO | 0,1401 | 115,513 | 20,246 |
| F30 | KREM | NEPROZIRNO | 0,1005 | 62,109 | 11,995 |
| F31 | ZELENA | NEPROZIRNO | 0,0243 | 19,850 | 7,642 |
| F32 | SMEĐA | NEPROZIRNO | 0,0193 | 5,317 | 3,164 |
| F33 (2 kom) | PLAVA | NEPROZIRNO | 0,0109 | 13,919 | 5,679 |
| F34 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0112 | 5,301 | 3,001 |
| F35 | BIJELA | NEPROZIRNO | 0,0098 | 16,725 | 12,983 |
| F36 (Ostaci) | RAZNOBOJNO | NEPROZIRNO | 0,0217 | - | - |

## 3.2. REZULTATI IDENTIFIKACIJE UZORAKA MIKROPLASTIKE

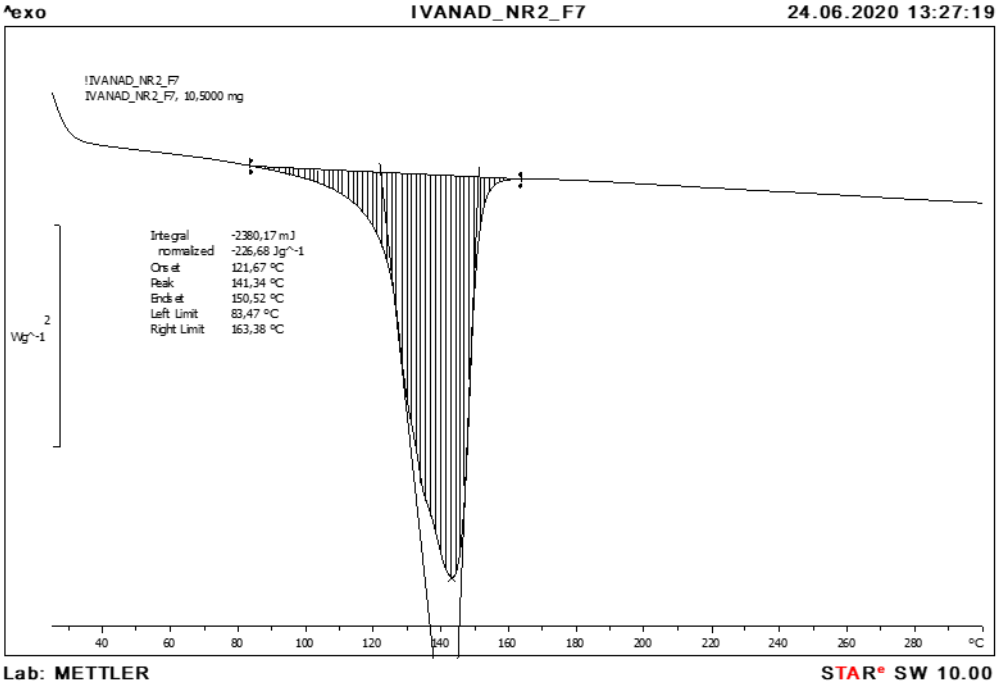
Identifikacija vrste mikroplastike provedena je IR spektroskopijom HATR tehnikom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. S lokacije Bačvice snimljeno je 40 ispitaka FTIR-om i 9 DSC-om. S područja Neretve FTIR-om su snimljena 32 ispitka, a DSC-om 5. Ostali su ostavljeni za analizu osjetljivijim tehnikama, prvenstveno IR mikroskopijom. IR spektri su uspoređeni s podacima iz računalne baze SpectrumOne programa. Odabrani IR spektri, usporedbe i DSC krivulje prikazani su slikama 3.1 – 3.17.



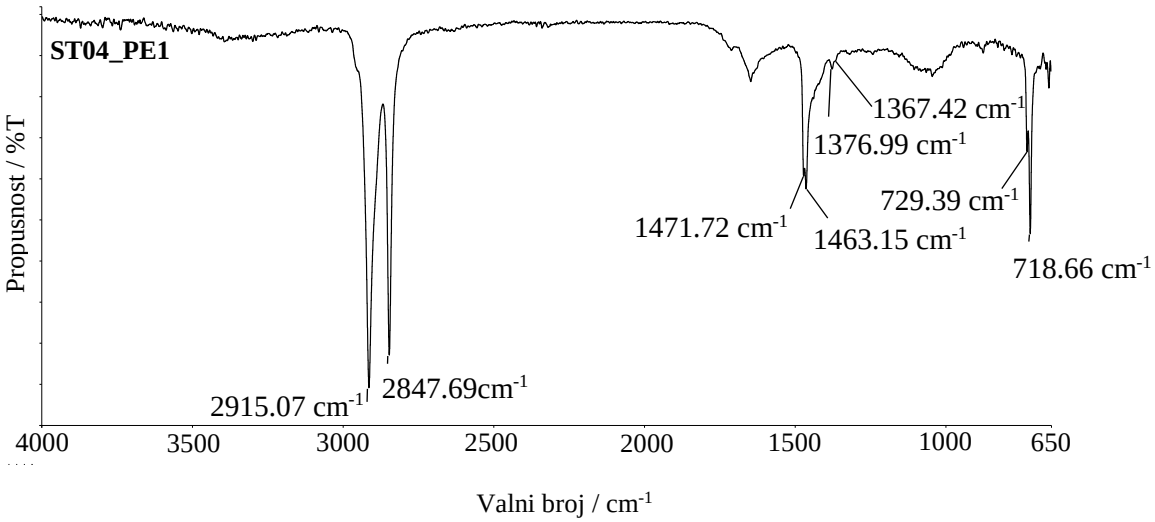

Slika 3.1. IR spektar fragmenta F7 s lokacije Neretva – polietilen visoke gustoće (PE-HD)



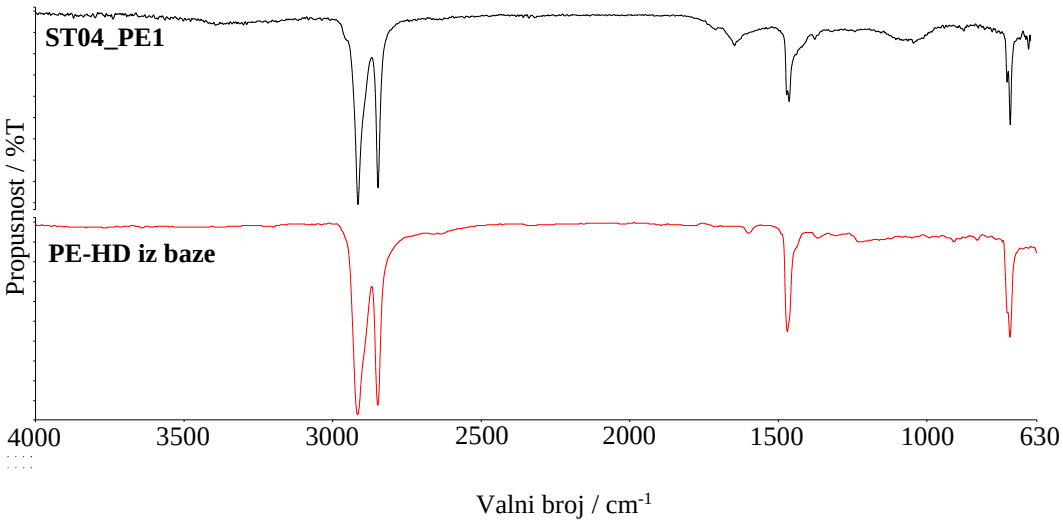

Slika 3.2. Usporedba IR spektra fragmenta F7 s lokacije Neretva s bazom podataka za polietilen (ostvarena 67 % -tna podudarnost sa spektrom za polietilen iz baze)



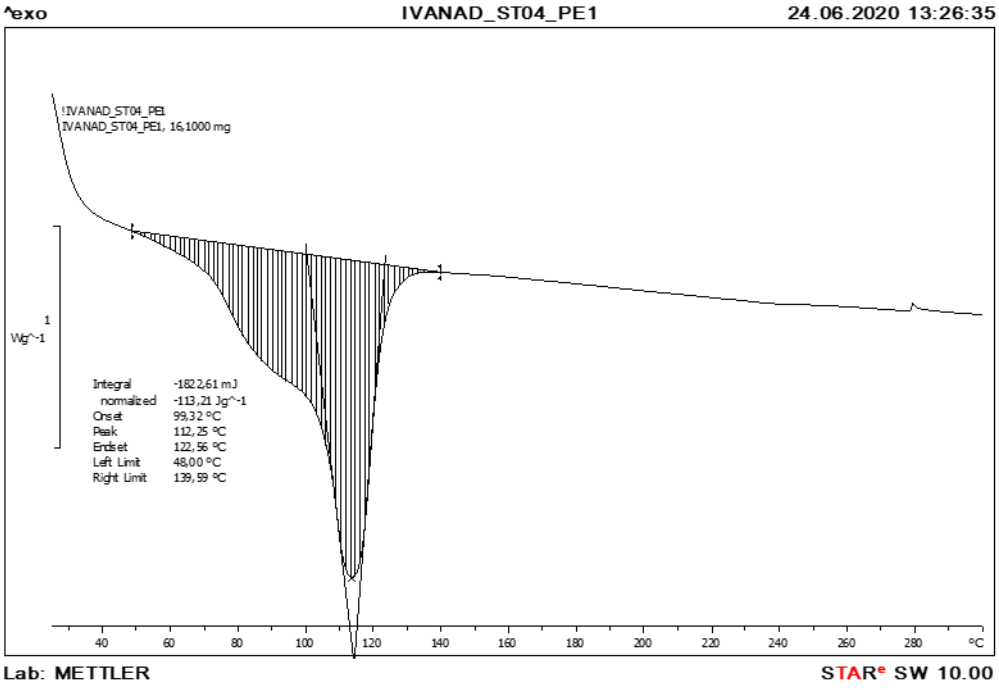

Slika 3.3. DSC krivulja za fragment F7 s lokacije Neretva



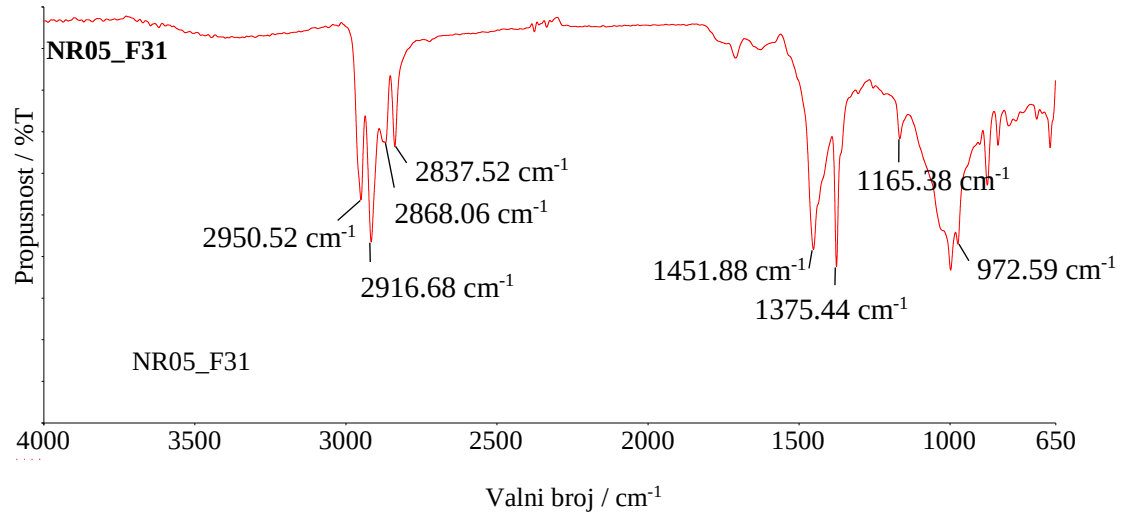

Slika 3.4. IR spektar peleta PE1 s lokacije Bačvice – polietilen niske gustoće (PE-LD)



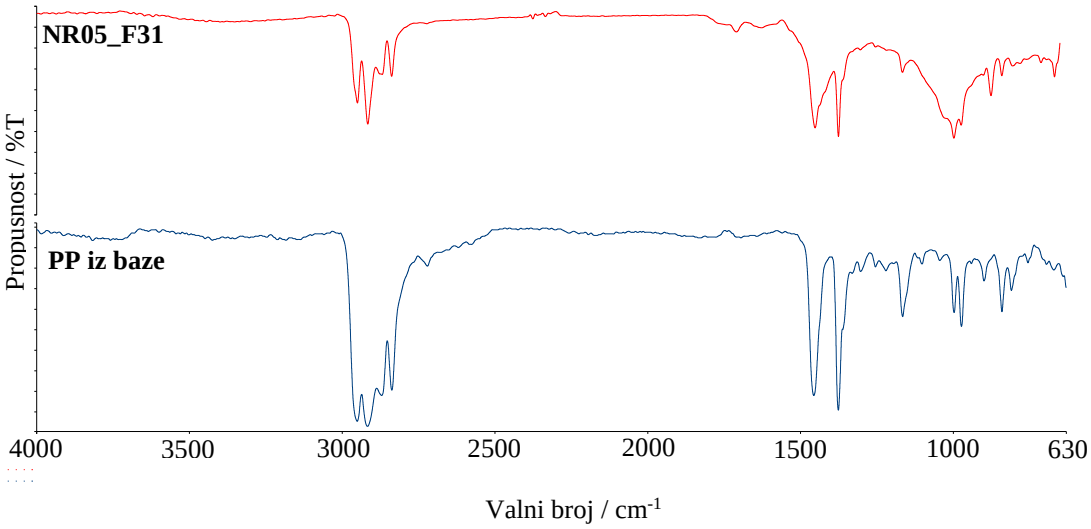

Slika 3.5. Usporedba IR spektra peleta PE1 s lokacije Bačvice s bazom podataka za polietilen (ostvarena 94 % -tna podudarnost sa spektrom za polietilen iz baze)



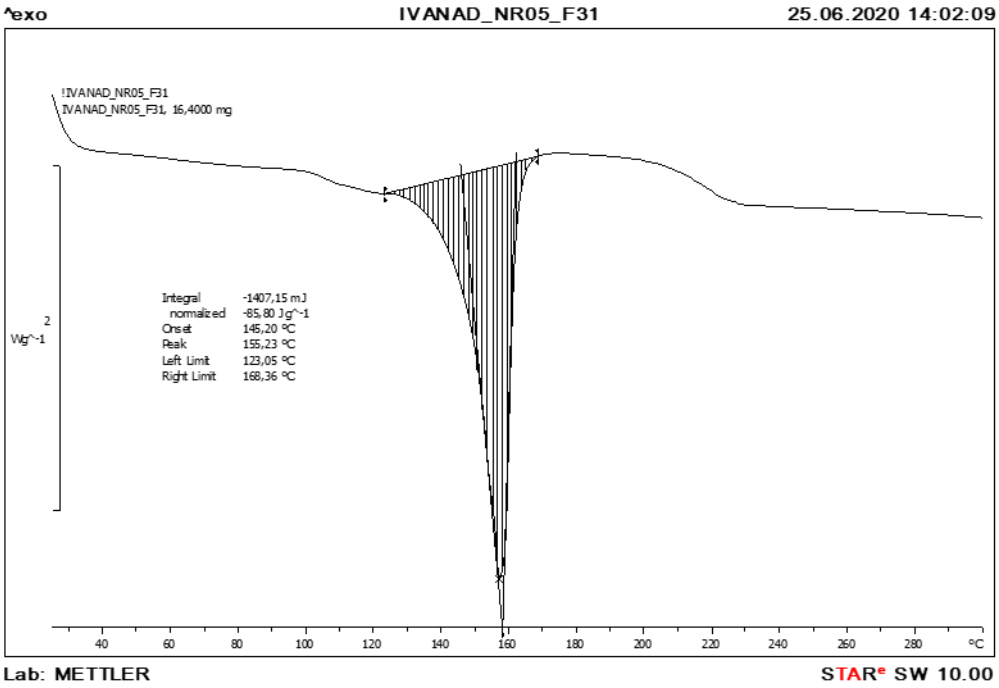

Slika 3.6. DSC krivulja za pelet PE1 s lokacije Bačvice



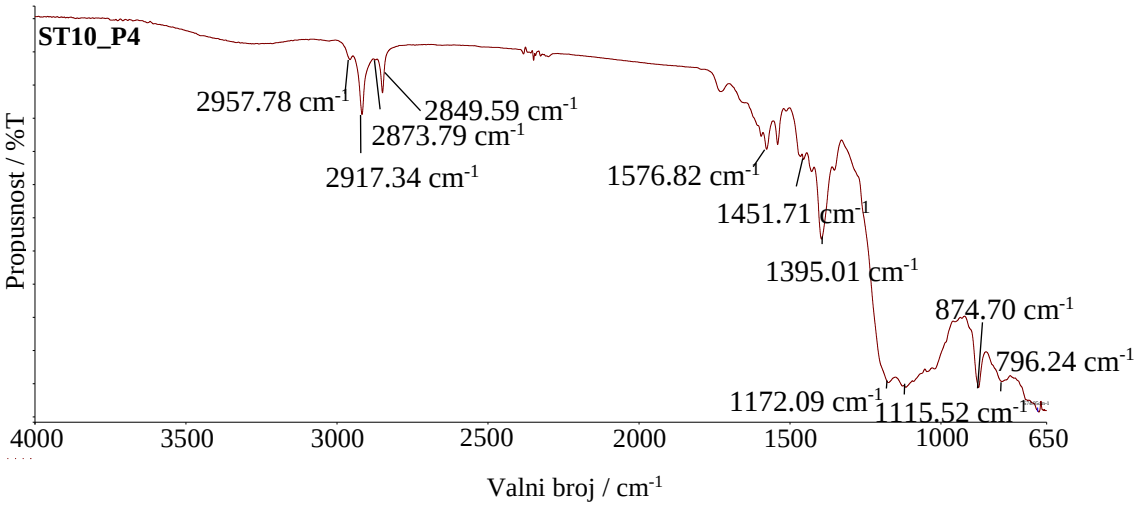

Slika 3.7. IR spektar fragmenta F31 s lokacije Neretva – polipropilen (PP)



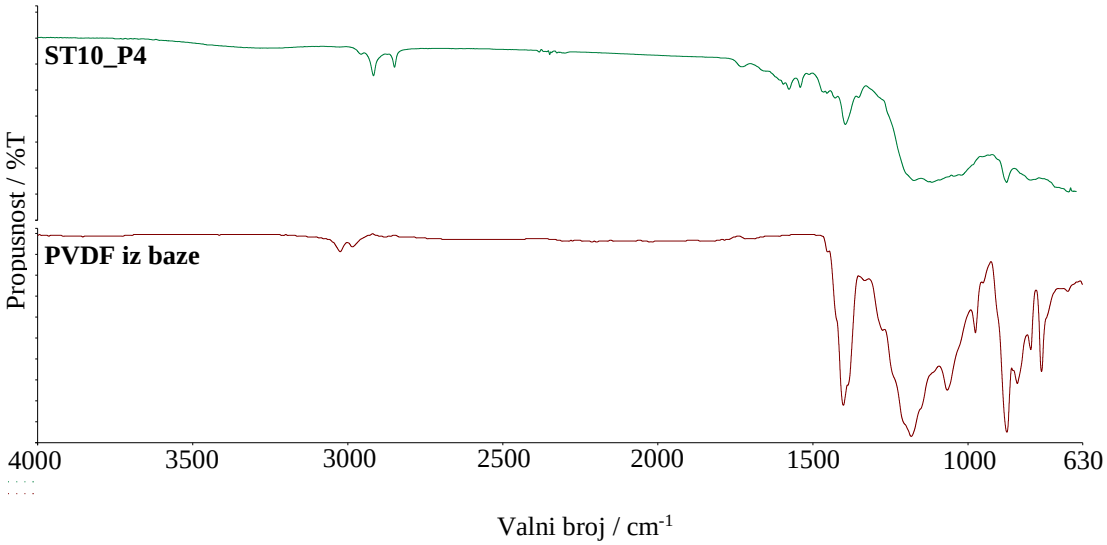

Slika 3.8. Usporedba IR spektra fragmenta F31 s lokacije Neretva s bazom podataka za polipropilen (ostvarena 79,6 % -tna podudarnost sa spektrom za polipropilen iz baze)



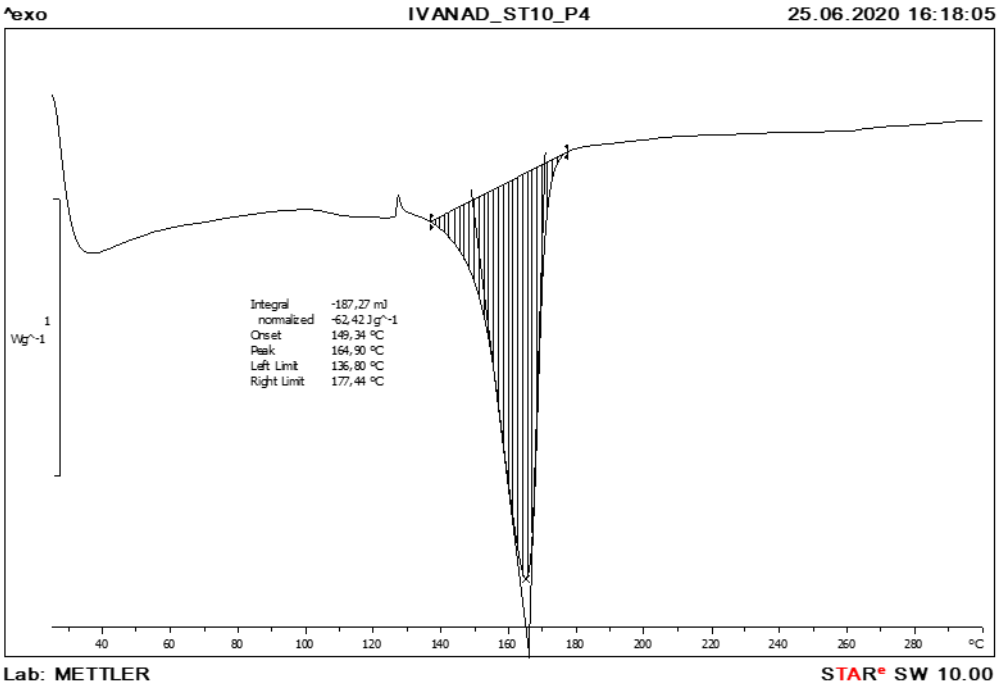

Slika 3.9. DSC krivulja za fragment F31 s lokacije Neretva



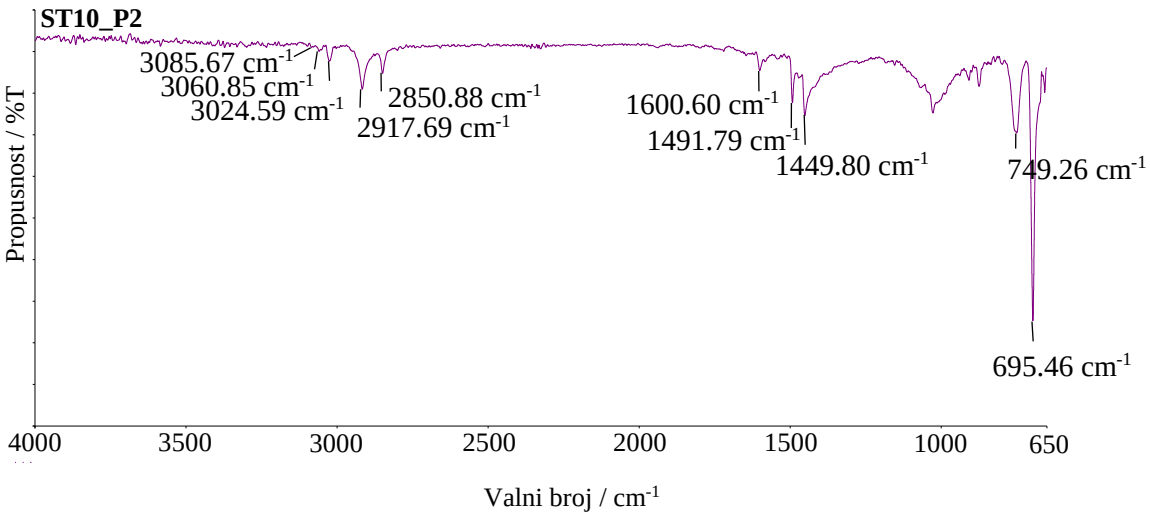

Slika 3.10. IR spektar pjene P4 s lokacije Bačvice – polipropilen (PP) s punilima



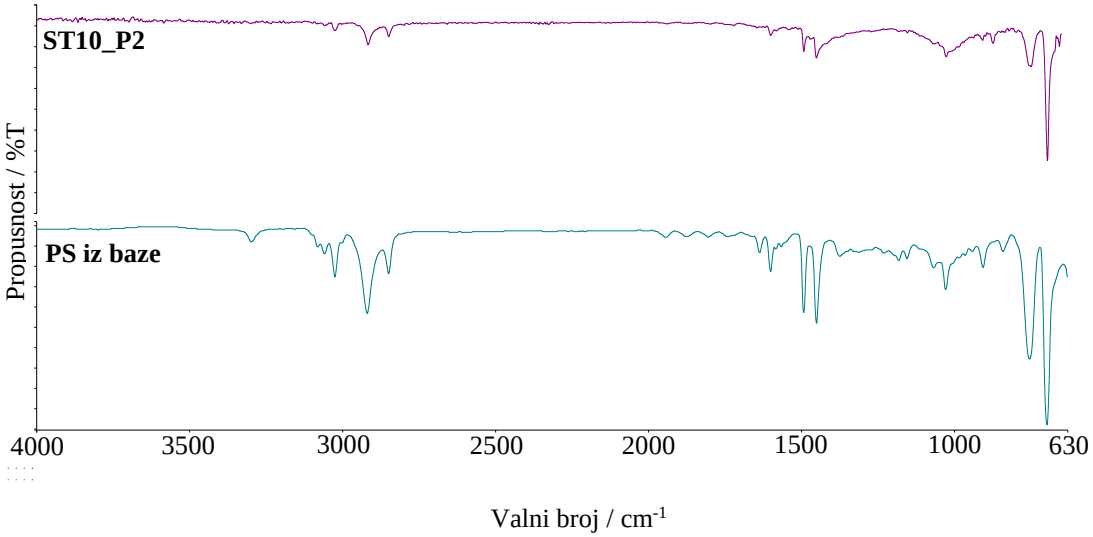

Slika 3.11. Usporedba IR spektra pjene P4 s lokacije Bačvice s bazom podataka (ostvarena 60 % -tna podudarnost sa spektrom za polivinilidenfluorid iz baze)



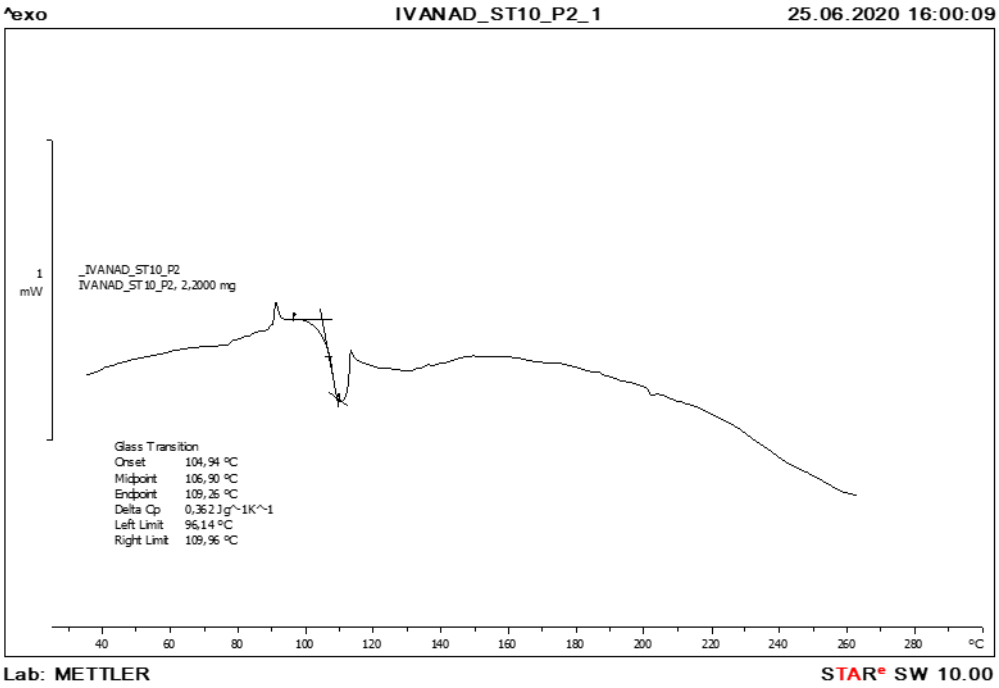

Slika 3.12. DSC krivulja za pjenu P4 s lokacije Bačvice



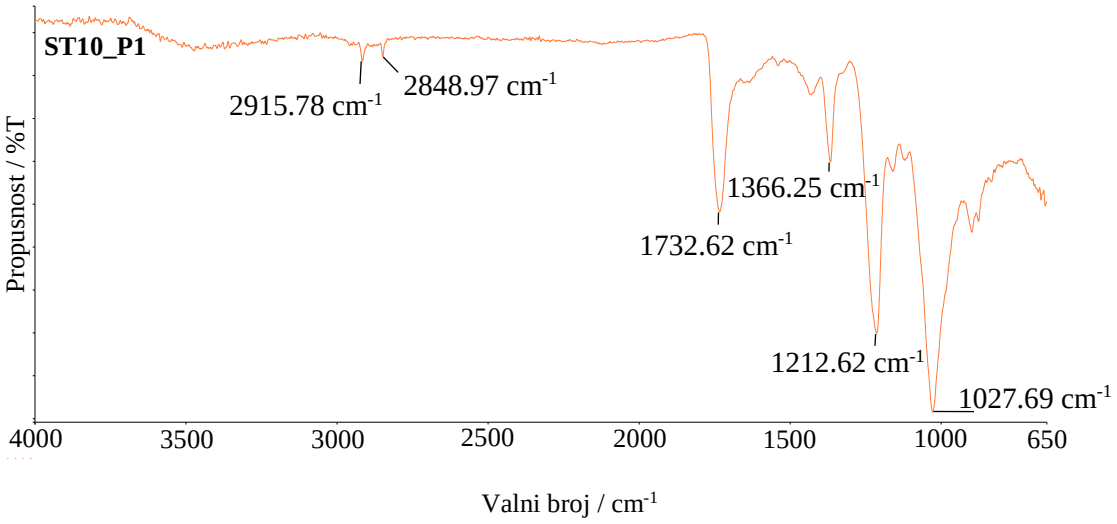

Slika 3.13. IR spektar pjene P2 s lokacije Bačvice – polistiren (PS)



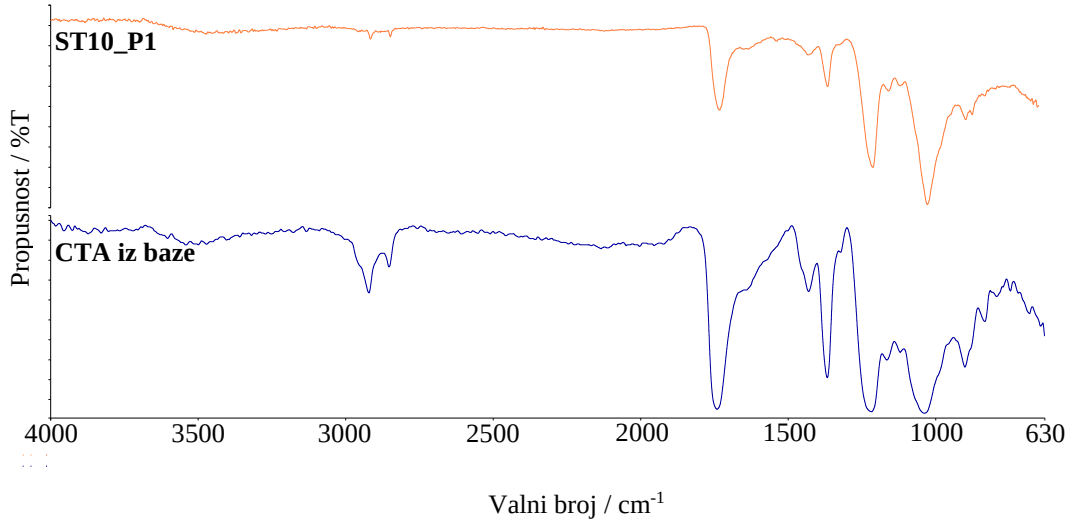

Slika 3.14. Usporedba IR spektra pjene P2 s lokacije Bačvice s bazom podataka za polistiren (ostvarena 86 % -tna podudarnost sa spektrom za polistiren iz baze)




Slika 3.15. DSC krivulja za pjenu P2 s lokacije Bačvice




Slika 3.16. IR spektar pjene P1 s lokacije Bačvice – celuloza tri-acetat (CTA)




Slika 3.17. Usporedba IR spektra pjene P1 s lokacije Bačvice s bazom podataka za celulozni tri-acetat (ostvarena 91 % -tna podudarnost sa spektrom za celulozni tri-acetat iz baze)

U tablici 3.11 u nastavku prikazani su rezultati identifikacije vrste mikroplastike za obje lokacije.

Tablica 3.11. Rezultati identifikacije vrste mikroplastike za lokacije Bačvice i Neretva

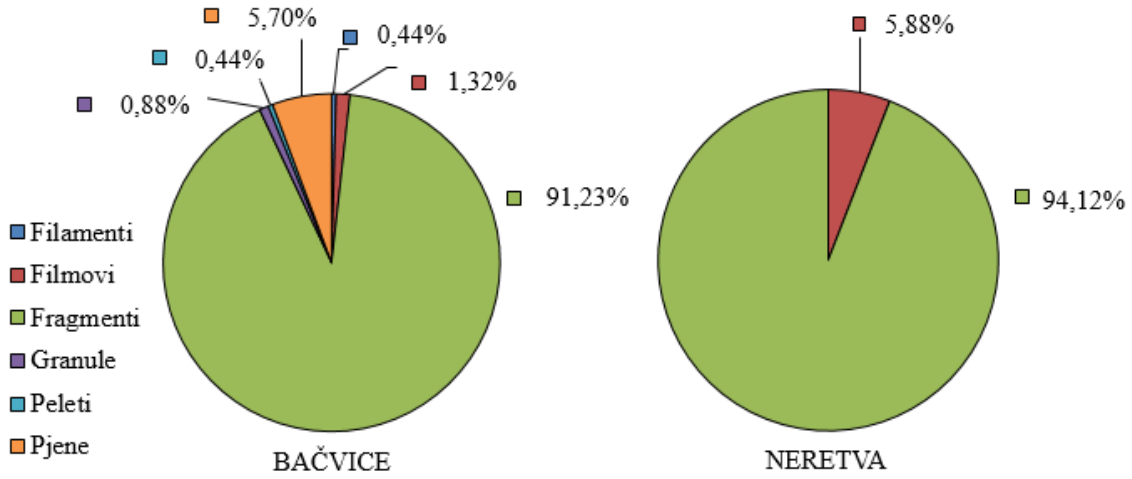
| **Bačvice** | | **Neretva** | |
|---|---|---|---|
| Naziv | Vrsta polimernog materijala | Naziv | Vrsta polimernog materijala |
| FL1 | PAPIR | FL1 | POLIPROPILEN |
| FL2 | POLIPROPILEN | FL2 | POLIPROPILEN |
| F1 | POLIPROPILEN | F1 | POLIPROPILEN |
| F6 | GUMA | F2 | POLIPROPILEN |
| F7 | POLIPROPILEN | F3 | POLIPROPILEN |
| F10 | POLIPROPILEN | F4 | POLIPROPILEN |
| F11 | POLIPROPILEN | F5 | POLIETILEN NISKE GUSTOĆE |
| F12 | POLIPROPILEN | F7 | POLIETILEN VISOKE GUSTOĆE |
| F13 | POLIPROPILEN | F8 | POLIPROPILEN |
| F18 | POLIPROPILEN | F9 | POLIPROPILEN |
| F21 | POLIPROPILEN | F10 | POLIPROPILEN |

| | | | |
|---|---|---|---|
| F22 | POLIPROPILEN | F11 | POLIPROPILEN |
| F31 | POLISTIREN | F12 | POLIETILEN VISOKE GUSTOĆE |
| F32 | POLIPROPILEN | F13 | POLIPROPILEN |
| F33 | POLIAMID | F14 | POLIPROPILEN |
| F36 | POLIPROPILEN | F15 | POLIETILEN NISKE GUSTOĆE |
| F68 | POLISTIREN | F17 | POLIPROPILEN |
| F69 | STAKLO | F18 | PAPIR |
| F70 | POLIPROPILEN | F20 | POLIETILEN |
| F71 | POLIPROPILEN | F21 | PAPIR |
| F72 | POLIPROPILEN | F23 | POLIPROPILEN |
| F73 | POLIPROPILEN | F24 | POLIPROPILEN |
| F74 | POLIPROPILEN | F25 | POLIPROPILEN |
| F129 | STAKLO | F26 | POLIETILEN |
| F130 | POLIPROPILEN | F27 | POLIPROPILEN |
| P12 | POLIPROPILEN | F29 | POLISTIREN |
| P13 | POLIPROPILEN | F30 | POLIPROPILEN |
| F159 | POLIPROPILEN | F31 | POLIPROPILEN |
| F160 | POLIPROPILEN | F32 | POLIPROPILEN |
| F183 | POLIPROPILEN | F33 | PAPIR |
| PE1 | POLIETILEN NISKE GUSTOĆE | F34 | POLIPROPILEN |
| P1 | CELULOZNI TRI-ACETAT | F35 | POLIPROPILEN |
| P2 | POLISTIREN | / | / |
| P3 | POLISTIREN | / | / |
| P4 | POLIPROPILEN | / | / |
| P5 | POLIPROPILEN | / | / |
| P8 | POLIPROPILEN | / | / |
| P9 | POLIPROPILEN | / | / |
| P10 | POLIPROPILEN | / | / |
| P11 | POLIPROPILEN | / | / |

# 4. RASPRAVA

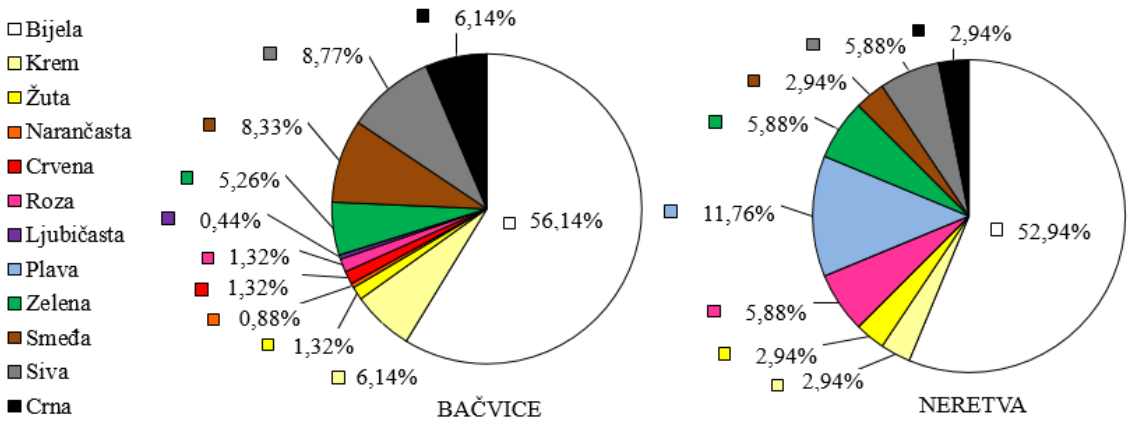
## 4.1. ANALIZA KARAKTERIZACIJE UZORAKA MIKROPLASTIKE

U ovom radu ukupno su analizirana 262 ispitka mikroplastike, od toga 228 ispitaka s područja Bačvice i 34 s područja Neretva. Ukupan uzorak je prvo razvrstan po kategorijama prema DeFishGear protokolu nakon čega je vizualno određena boja i prozirnost/neprozirnost. Ispitcima je potom određena masa na analitičkoj vagi nakon čega im je određena površina i maksimalna dimenzija pomoću računalnog programa za obradu slika Digimizer. Analiza grupa podataka za obje lokacije je prikazana u udjelima kružnim dijagramima na slikama 4.1 – 4.6.

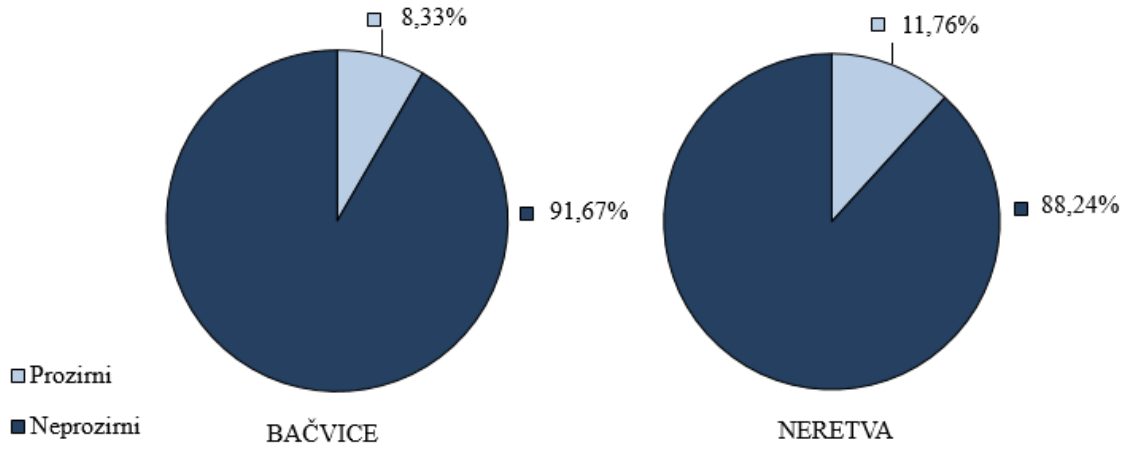



Slika 4.1. Udio pojedine kategorije u ukupnom broju uzoraka za obje lokacije

Iz dijagrama je vidljivo da su fragmenti najzastupljenija kategorija na obje lokacije. Na području Bačvice čine 208 od 228 ispitaka (91,23 %), a na području Neretve čak 32 od 34 ispitka (94,12 %). Slijede ih pjenasti uzorci na Bačvicama (5,70 %) i filmovi (5,88 %) na Neretvi. Ostale kategorije se pojavljuju u rijetkim primjercima na Bačvicama.

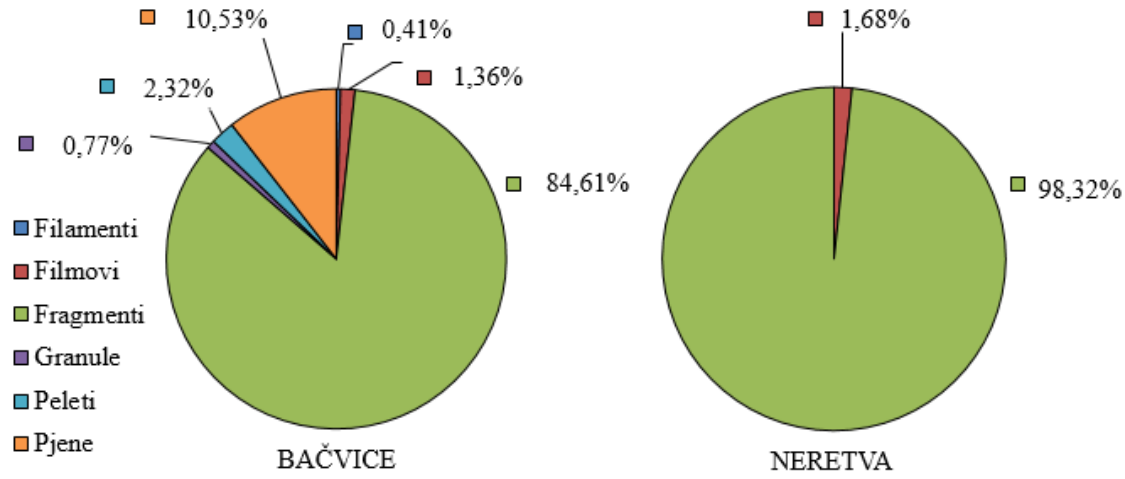



Slika 4.2. Udio pojedinih boja u ukupnom uzorku za obje lokacije




Slika 4.3. Udio prozirnih i neprozirnih čestica mikroplastike u ukupnom uzorku

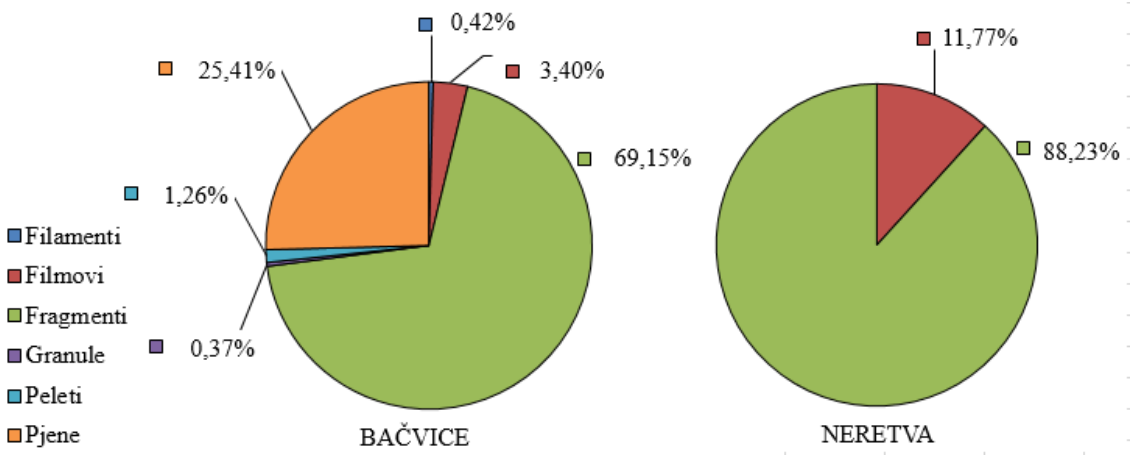
Vizualnom analizom ukupnog uzorka utvrđeno je da je većina ispitaka na području Bačvice, njih 128 od ukupnih 228 (56,14 %), bijele boje. Isto vrijedi i za područje Neretve gdje je 18 od ukupnih 34 (52,94 %) ispitaka bijele boje. Druga najzastupljenija boja na Bačvicama je siva (8,77 %), dok je na Neretvi plava (11,76 %) što je vidljivo iz slike 4.2. Također je utvrđeno da je većina ispitaka na obje lokacije neprozirna. U ukupnom uzorku s lokacije Bačvice analizirano je 209 neprozirnih (91,67 %) i 19 prozirnih (8,33 %) ispitaka. U uzorku s lokacije Neretva analizirano je 30 neprozirnih (88,24 %) i 4 prozirna (11,76 %) ispitka, što je prikazano na slici 4.3.




Slika 4.4. Udio pojedine kategorije u ukupnoj masi uzorka za obje lokacije

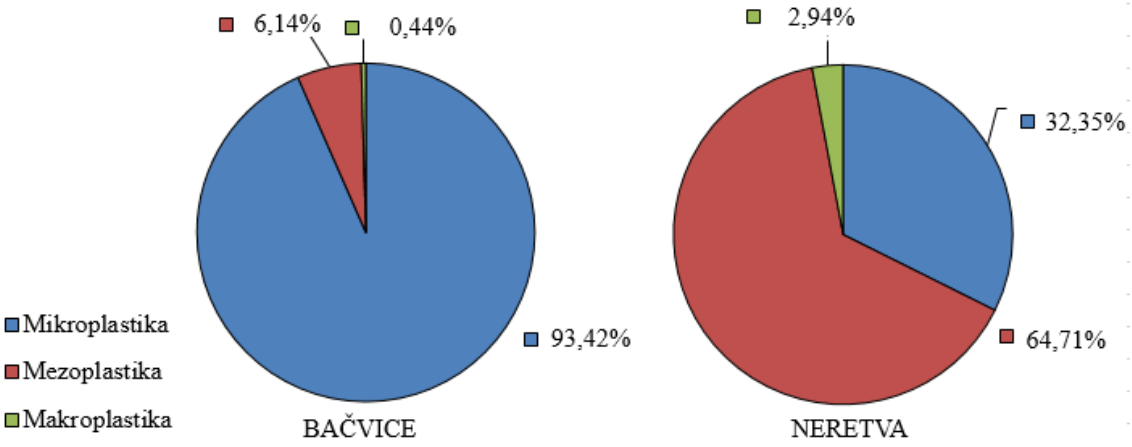
Masa pojedinačnih ispitaka određena je pomoću analitičke vage. Najveći udio u masi na obje lokacije imaju fragmenti koji su ujedno i najzastupljenija skupina. Na Bačvicama čine 84,61 % ukupne mase, a na Neretvi čak 98,32 %. Na Bačvicama ih slijede pjene,

druga najzastupljenija skupina, koje čine 10,53 % ukupne mase, a na Neretvi filmovi koji čine preostalih 1,68 %.




Slika 4.5. Udio pojedine kategorije u ukupnoj površini za obje lokacije

Slično udjelima pojedinih kategorija u ukupnom broju i masi uzorka, fragmenti, kao najzastupljenija kategorija, čine većinu ukupne površine uzorka na obje lokacije. Na Bačvicama fragmenti čine 69,15 %, a na Neretvi 88,23 % ukupne površine. Slijede ih pjene na Bačvicama, koje čine 25,41 % ukupne površine i filmovi na Neretvi, koji čine preostalih 11,77 % ukupne površine.




Slika 4.6. Udio pojedine vrste prema veličini plastike u ukupnom uzorku za obje lokacije

Određivanjem maksimalnih dimenzija ispitci su svrstani prema veličini u mikroplastiku i mezoplastiku. U ukupnom uzorku na lokaciji Bačvice analizirano je 213 komada mikroplastike (93,42 %), 14 komada mezoplastike (6,14 %) i 1 komad makroplastike

(0,44 %), dok je u istom na lokaciji Neretva analizirano 11 komada mikroplastike (32,35 %), 22 komada mezoplastike (64,71 %) i 1 komad makroplastike (2,94 %).

## 4.2. ANALIZA IDENTIFIKACIJE VRSTE UZORAKA MIKROPLASTIKE

U ovom radu identificirano je ukupno 72 ispitka mikroplastike, od toga 40 s područja Bačvice i 32 s područja Neretva. Za njihovu identifikaciju korištena je IR spektroskopija HATR tehnikom i diferencijalna pretražna kalorimetrija.

Na slici 3.1 prikazan je FTIR spektar za PE-HD. Pri 2914,11 i 2847,14 $cm^{-1}$ vidljive su karakteristične vrpce asimetričnog i simteričnog C-H istezanja iz $CH_2$ skupine. Vibracija kristalne rešetke kod polietilena rezultira udvojenom vrpcom, tzv. dubletom pri 1472,71 i 1461,99 $cm^{-1}$ ($CH_2$ savijanje) i dubletom pri 717,88 $cm^{-1}$ ($CH_2$ asimetrična deformacija u ravnini). DSC krivulja na slici 3.3 pokazuje da je taljenje uzorka postignuto pri temperaturi od 141 °C što pripada temperaturnom intervalu taljenja za PE-HD (130 – 140 °C).

Na slici 3.4 prikazan je FTIR spektar za PE-LD koji je identičan spektru PE-HD-a, osim što pokazuje dodatni dublet pri 1376,99 i 1367,42 $cm^{-1}$. Vrpca pri 1376,99 $cm^{-1}$ posljedica je simetričnog savijanja u ravnini C-H veze iz terminirajućih $CH_3$ skupina dugolančane i kratkolančane granatosti koja je prisutna u PE-LD-u ali ne i u PE-HD-u. Pripadajuća DSC krivulja na slici 3.6 pokazuje da je točka taljenja postignuta pri temperaturi od 112 °C što upada u temperaturni interval od 85 – 125 °C, koji pripada PE-LD-u.

Na FTIR spektru PP-a, prikazanom slikom 3.7, vidljive su karakteristične vrpce pri 2950,52 i 2868,06 $cm^{-1}$, koje odgovaraju asimetričnom i simetričnom rastezanju C-H veze u $CH_3$ skupini, dok vrpce pri 2916,68 i 2837,52 $cm^{-1}$ odgovaraju asimetričnom i simetričnom rastezanju C-H veze u $CH_2$ skupini u PP-u. Za PP su karakteristične i vrpce: pri 1451,88 $cm^{-1}$ koja nastaje kao posljedica simetrične deformacije (savijanja) u ravnini C-H veze iz $CH_2$ skupina, pri 1375,44 $cm^{-1}$ zbog simetričnog savijanja u ravnini C-H veze iz $CH_3$, pri 1165,38 $cm^{-1}$ zbog rastezanja C-C veze i pri 972,59 $cm^{-1}$ zbog $CH_3$ njihajne deformacije. Temperatura tališta, iščitana iz DSC krivulje na slici 3.9, je 155 °C. Literaturni podaci pokazuju da PP ima temperaturu tališta u intervalu od 165 – 175 °C. Razlog u nepoklapanju temperatura može biti ostatna toplinska povijest ili prethodna

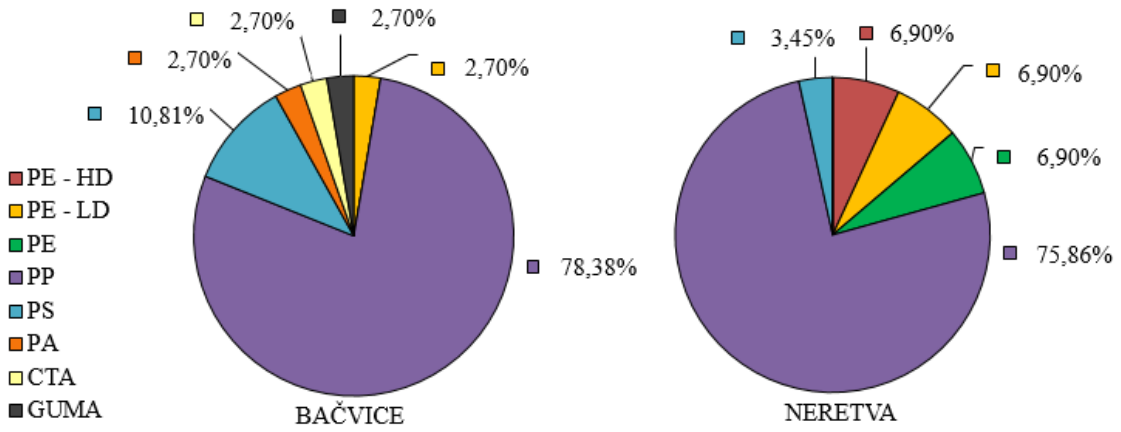
degradacija uzorka. Međutim, ovaj rezultat ipak potvrđuje da je riječ o PP-u, kako je zaključeno FTIR analizom

Na slici 3.10 prikazan je FTIR spektar PP-a s punilima. Vidljivo je da se prvi dio spektra približno poklapa s karakterističnim vrpcama za PP (2957,78; 2917,34; 2873,79; i 2849,59 $cm^{-1}$). U drugom dijelu spektra, vrpce 1451,71 i 1395,01 $cm^{-1}$ su vjerojatno posljedica simetričnog savijanja u ravnini C-H veze u iz $CH_2$ i $CH_3$ skupina. Pretpostavka je da ostali pikovi pripadaju kemijskoj strukturi aditiva dodanih na osnovni polipropilenski materijal. Također, treba se uzeti u obzir starost i visoki stupanj mehaničke i toplinske degradacije ovih uzoraka što može rezultirati krivom interpretacijom rezultata. DSC krivulja, na slici 3.12, prikazuje temperaturu tališta pri 165 °C što upada u temperaturni interval tališta za PP. Ovim podatkom potvrdilo se da je riječ o PP-u uz vjerojatan dodatak punila.

FTIR spektar PS-a, prikazan na slici 3.13, pokazuje vrpce pri 2917,69 i 2850,88 $cm^{-1}$ koje odgovaraju asimetričnom i simetričnom C-H istezanju iz $CH_2$ skupine. Tipične apsorpcije aromatskog prstena prisutne su između 3100 i 3000 $cm^{-1}$, CH istezanje, overton i kombinacija vrpci u području 2000 – 1650 $cm^{-1}$, istezanje aromatskog prstena pri 1600,60; 1491,79 i 1449,80 $cm^{-1}$, C-H savijanje u ravnini u području 1300 – 1000 $cm^{-1}$ te C-H savijanje izvan ravnine u području 900 – 600 $cm^{-1}$. Dva oštra vrška pri 749,26 i 695,46 $cm^{-1}$ upućuju na to je riječ o monosupstituiranom prstenu. PS je amorfni polimer (ima fazni prijelaz drugog reda). Iz DSC krivulje, prikazane slikom 3.15, dobiven je podatak o temperaturi staklišta jednakoj 107 °C, koja upada u literaturni interval od 90 – 110 °C za PS.[39]

Na slici 3.16 prikazan je FTIR spektar CTA-a. Šumoviti pikovi u području oko 3620 $cm^{-1}$ su karakteristični za O-H istezanje, pikovi na 2915,78 i 2848,97 $cm^{-1}$ su posljedica C-H istezanja, pri 1732,62 $cm^{-1}$ dolazi do apsorpcije C=O veze, na 1366,25 $cm^{-1}$ ističe se $CH_3$ skupina, na 1212,62 $cm^{-1}$ je C-O-C vibracija piranoznog prstena i na 1027,69 $cm^{-1}$ je C-O istezanje.[40]

Među identificiranim ispitcima pronađeno je: 7 primjeraka polietilena, 51 primjerak polipropilena, 5 primjeraka polistirena i po jedan primjerak poliamida, celuloznog tri-acetata i gume. Preostali identificirani ispitci prema vrsti ne pripadaju polimernim materijalima. Udjeli u kojima su prisutni pojedini polimerni materijali, u ukupnom identificiranom uzorku na obje lokacije, prikazani kružnim dijagramima na slici 4.7.




Slika 4.7. Udio pojedine vrste polimernog materijala u ukupnom identificiranom uzorku za obje lokacije

# 5. ZAKLJUČAK

- Ukupni uzorak mikroplastičnog otpada razvrstan je, prema DeFishGear protokolu, u kategorije: filamenti, filmovi, fragmenti, granule, peleti i pjene. Pronađeno je 240 fragmenata (91,60 %), 13 pjena (4,96 %), 5 filmova (1,91 %), 2 granule (0,76 %), 1 filament (0,38 %) i 1 pelet (0,38 %).
- Pojedinačnim ispitcima određena je boja i prozirnost/neprozirnost vizualnom analizom. 146 uzoraka je bijele boje (58,40 %), 22 sive (8,80 %), 20 smeđe (8 %), 15 krem (6 %), 15 crne (6 %), 14 zelene (5,60 %), 5 roze (2 %), 4 plave (1,60 %), 4 žute (1,60 %), 3 crvene (1,20 %), 1 narančaste (0,40 %) i 1 ljubičaste (0,40 %). Od ukupnih 262 uzorka, 239 je neprozirnih (91,22 %) i 23 su prozirna (8,78 %).
- Vaganjem na analitičkoj vagi određena je masa svakom ispitku. Fragmenti čine 91,89 %, pjene 4,94 %, filmovi 1,53 %, peleti 1,09 %, granule 0,36 % te filamenti 0,19 % ukupne mase uzorka.
- Korištenjem Digimizer programa svakom ispitku je određena površina (u $mm^2$) i maksimalna dimenzija (u mm). Fragmenti čine 79,39 %, pjene 11,77 %, filmovi 7,89 %, peleti 0,58 %, filamenti 0,20 % i granule 0,17 % ukupne površine uzorka. Prema veličini, nađeno je ukupno 224 komada mikroplastike (85,50 %), 36 komada mezoplastike (13,74 %) i 2 komada makroplastike (0,76 %).
- FTIR spektroskopijom i DSC-om identificirano je ukupno 72 ispitka. Od toga je pronađeno da je 51 izrađen od polipropilena (70,83 %), ukupno 7 od polietilena, među time 3 niske gustoće (4,17 %), 2 visoke gustoće (2,78 %) i 2 za koje nije bilo pouzdano odrediti radi li se o polietilenu niske ili visoke gustoće (2,78 %), 5 uzoraka polistirena (6,94 %), 1 uzorak poliamida (1,39 %), 1 uzorak celuloznog tri-acetata (1,39 %) i 1 uzorak gume (1,39 %). Nije pronađen nijedan uzorak poli(vinil-klorida) i poli(etilen-tereftalata). Od nepolimernih materijala, pronađena su 4 ispitka papira (5,56 %) i 2 ispitka stakla (2,78 %). Ostale uzorke nije bilo moguće identificirati radi ograničavajuće veličine stoga su ostavljeni za daljnju analizu IR mikroskopijom.

# 6. LITERATURA

1. *B. Andričić*, Predavanja iz kolegija Polimerni materijali, nastavni materijal u obliku PPT prezentacija, Kemijsko - tehnološki fakultet, Split, 2017.
2. *M. Erceg*, Struktura i svojstva polimera - sveučilišni priručnik za vježbe, Sveučilište u Splitu, Split, 2017.
3. *M. Erceg*, Polimerizacijski procesi, nastavni materijal u obliku PPT prezentacija, Kemijsko - tehnološki fakultet, Split, 2018.
4. URL: https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=16694 (4.8.2020.)
5. URL: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=48622 (2.8.2020.)
6. URL: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17532 (4.8.2020.)
7. *T. Filetin, F. Kovačiček i J. Indof*, Svojstva i primjena materijala - Sveučilišni udžbenik, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002, 268 – 294.
8. URL: https://zeleni-val.com/oznake-na-ambalazi/ (4.8. 2020.)
9. URL: https://narodnenovine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_08_88_1735.html (5.8.2020.)
10. *N. Stipanelov Vrandečić*, Ambalaža, Interna skripta, Kemijsko - tehnološki fakultet, Split, 2017, 1 – 7.
11. URL: https://www.bpf.co.uk/plastipedia/plastics_history/Default.aspx (6.8.2020.)
12. *PlasticsEurope i EPRO*, Plastics – the Facts 2019, PlasticsEurope, Bruxelles, 2019.
13. *M. W. Ryberg, A. Laurent i M. Hauschild*, Mapping of global plastics value chain and plastics losses to the environment, United Nations Environment Programme; Technical University of Denmark (DTU), Lyngby, 2018.
14. *Hrvatski Sabor*, Zakon o održivom gospodarenju otpadom, *NN 94/2013*, 2013.
15. URL: https://ourworldindata.org/plastic-pollution (14.8.2020.)
16. *T. Fortibuoni, F. Ronchi i V. Mačić*, A harmonized and coordinated assessment of the abundance and composition of seafloor litter in the Adriatic-Ionian macroregion (Mediterranean Sea), Marine Pollution Bulletin, **139** (2019), 412 – 426.
17. *T. Vlachogianni, T. Fortibuoni i F. Ronchi*, Marine litter on the beaches of the Adriatic and Ionian Seas: An assessment of their abundance, composition and sources, Marine Pollution Bulletin, **131** (2018), 745 – 756.
18. *C. Zeri, A. Adamopoulou i D. B. Varezić*, Floating plastics in Adriatic waters (Mediterranean Sea): From the macro- to the micro-scale, Marine Pollution Bulletin, **136** (2018), 341 – 350.
19. *A. Anastasopoulou, M. K. Viršek i D. B. Varezić,* Assessment on marine litter ingested by fish in the Adriatic and NE Ionian Sea macro-region (Mediterranean), Marine Pollution Bulletin, **133** (2018), 841 – 851.

20. URL: https://www.nationalgeographic.com/environment/habitats/plastic-pollution/ (15.8.2020.)
21. URL: https://www.kalw.org/post/your-calls-one-planet-series-whats-being-done-about-global-plastic-pollution-crisis#stream/0 (15.8.2020.)
22. *J. Vince i B. D. Hardesty*, Governance Solutions to the Tragedy of the Commons That Marine Plastics Have Become, Frontiers in Marine Science, **214** (2018), 1 – 10.
23. URL: https://www.3blmedia.com/News/GM-Makes-Business-Case-Zero-Waste (15.8.2020.)
24. *A. L. P. Silva, J. C. Prata i T. R. Walker*, Rethinking and optimising plastic waste management under COVID-19 pandemic: Policy solutions based on redesign and reduction of single-use plastics and personal protective equipment, Science of the Total Environment, **742** (2020), 1 – 8.
25. *J. Romeo*, Do No Harm - Plastics are playing a major role in giving healthcare professionals the tools and capabilities they need to battle the COVID pandemic, Plastics engineering, **76** (2020), 41 – 44.
26. URL: https://www.nepalitimes.com/banner/the-covid-19-plastic-pandemic/ (16.8.2020.)
27. URL: https://earth.org/covid-19-surge-in-plastic-pollution/ (15.8.2020.)
28. URL: http://oceansasia.org/beach-mask-coronavirus/ (16.8.2020.)
29. URL: https://mio-ecsde.org/wp-content/uploads/2014/12/Protocols-sea surface beach-sediments-Feb15.pdf (28.8.2020.)
30. URL: https://www.jove.com/t/55161/protocol-for-microplastics-sampling-on-sea-surface-sample (28.8.2020.)
31. *A. Abreu i M. L. Pedrotti*, Microplastics in the oceans: the solutions lie on land, Field Actions Science Reports, **19** (2019), 62 – 67.
32. URL: http://www.defishgear.net/ (29.8.2020.)
33. *A. L. Andrady*, Microplastics in the marine environment, Marine Pollution Bulletin, **62** (2011), 1596 – 1605.
34. *J. Maršić-Lučić, J. Lušić i P. Tutman*, Levels of trace metals on microplastic particles in beach sediments of the island of Vis, Adriatic Sea, Croatia, Marine Pollution Bulletin, **137** (2018), 231 – 236.
35. *N. Radić, L. K. Modun i F. Burčul*, Instrumentne metode analize, nastavni materijal u obliku PPT prezentacija, Kemijsko - tehnološki fakultet, Split, 2018.

36. *N. Stipanelov Vrandečić i M. Jakić*, Premazi – Skripta za laboratorijske vježbe, Kemijsko - tehnološki fakultet, Split, 2019.
37. *N. Stipanelov Vrandečić*, Karakterizacija polimera, nastavni materijal u obliku PPT prezentacija, Kemijsko - tehnološki fakultet, Split.
38. URL: https://www.digimizer.com/index.php (31.8.2020.)
39. *M. Erceg*, Oporaba plastike – skripta za vježbe, Kemijsko - tehnološki fakultet, Split, 2017.
40. *A. Perešin*, Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom - Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015, 20-27.