

Univerza
v Ljubljani
Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



AJDA KRANJC POŽAR

MERITVE IN MODELIRANJE MIKROPLASTIKE NA SLOVENSKI OBALI

MAGISTRSKO DELO

MAGISTRSKI ŠTUDIJSKI PROGRAM DRUGE STOPNJE VODARSTVO IN OKOLJSKO INŽENIRSTVO

Ljubljana, 2024

Univerza
v Ljubljani
*Fakulteta za
gradbeništvo in
geodezijo*



Kandidat/-ka:

AJDA KRANJC POŽAR

**MERITVE IN MODELIRANJE MIKROPLASTIKE
NA SLOVENSKI OBALI**

Magistrsko delo št.:

**MEASUREMENTS AND MODELING OF
MICROPLASTICS ON THE SLOVENIAN COAST**

Master thesis No.:

Mentor/-ica:

doc. dr. Darja Istenič

Predsednik komisije:

Somentor/-ica:

prof. dr. Dušan Žagar

Član komisije:

Ljubljana, _____

STRAN ZA POPRAVKE

Stran z napako

Vrstica z napako

Namesto

Naj bo

BIBLIOGRAFSKO– DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK:	504.4:551.35(497.4)(043.3)
Avtor:	Ajda Kranjc Požar, dipl. san. inž. (UN)
Mentor:	doc. dr. Darja Istenič
Somentor:	prof. dr. Dušan Žagar
Naslov:	Meritve in modeliranje mikroplastike na slovenski obali
Tip dokumenta:	Magistrsko delo
Obseg in oprema:	41 str., 8 pregл., 31 sl., 1 graf., 1 en.
Ključne besede:	Tržaški zaliv, mikroplastika, modeliranje, vzorčenje, analiza, meritve

Izvleček:

Magistrsko delo obravnava modeliranje in vzorčenje mikroplastike (MP) na slovenski obali. S programom Nafta3d smo izvedli simulacije širjenja MP po metodi sledenja delcev. Za vsakega od treh potencialnih virov izpusta MP v morje (Rižana, Dragonja in izpust iz komunalne čistilne naprave Piran) smo simulirali štiri vetrovne razmere in izrisali slike koncentracij MP s časovno resolucijo 1 dan. Iz dobjenih 84 slik izvedenih simulacij je bilo razvidno, kam se MP širi v izbranih razmerah. Na podlagi rezultatov modela smo za vzorčenje določili tri plaže, ki so bolj izpostavljene onesnaženju z MP in tri referenčne plaže, kjer bi morala biti na podlagi simulacij onesnaženost z MP nižja. Izolacijo MP iz vzorcev s šestih izbranih lokacij smo naredili na podlagi flotacije, potencialne delce MP pa identificirali z uporabo robustne metode identifikacije s taljenjem. Rezultati vzorčenj in analize MP so pokazali, da so plaže, kamor je v izvedenih simulacijah potovalo več MP iz izbranih virov, res bolj onesnažene z MP od referenčnih plaž. Numerični model Nafta3d se je izkazal kot primerno orodje za predvidevanje potovanja delcev MP v obalnem morju.

BIBLIOGRAPHIC–DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

UDC:	504.4:551.35(497.4)(043.3)
Author:	Ajda Kranjc Požar, dipl.san.inž. (UN)
Supervisor:	Assist. Prof. Darja Istenič, Ph. D.
PCo-advisor:	Prof. Dušan Žagar, Ph. D.
Title:	Measurements and modeling of microplastics on the Slovenian coast
Document type:	Master's thesis–University studies
Notes:	41 p., 8 tab., 31 fig., 1 graph., 1 eq.
Keywords:	Gulf of Trieste, microplastics, modeling, sampling, analysis, measurements

Abstract:

This master's dissertation discusses modeling and sampling of microplastics (MP) on the Slovenian coast. The Nafta3d model based on particle tracking method was used to simulate spreading of MP. For each of the three potential sources of MP discharge into the sea (rivers Rižana and Dragonja and the discharge from the sewage treatment plant Piran), we simulated four wind conditions and constructed images of MP concentrations in a one-day temporal resolution. From the obtained 84 images of the performed simulations the pathways of MP dispersion were evident. Based on the results of the model, we selected three beaches for MP sampling and three reference beaches where, based on the simulations, contamination with MP should be lower. MP isolation from samples taken at the six locations was based on flotation, and potential MP particles were identified based on a robust melting identification method. The results of the sampling and MP analysis showed, that the beaches where more MP from the selected sources was carried by simulated circulation are more polluted with MP than the reference beaches. The Nafta3d numerical model proved to be a suitable tool for predicting the MP dispersion in the coastal sea.

ZAHVALA

Mentorici doc. dr. Darji Istenič in somentorju prof. dr. Dušanu Žagarju se iskreno zahvaljujem za vso predano znanje, usmeritve in strokovne nasvete. Zahvaljujem se tudi dr. Matjažu Ličerju za podatke za modeliranje in dr. Franji Prosenc za usmeritve in pomoč v laboratoriju.

Zahvaljujem pa se tudi vsem bližnjim, ki so me spodbujali in mi stali ob strani v času študija in pisanja magistrskega dela.

KAZALO VSEBINE

UVOD.....	1
1.1 PROBLEMATIKA MIKROPLASTIKE	1
1.2 VIRI MIKROPLASTIKE V MORSKEM OKOLJU	1
1.3 MATEMATIČNO MODELIRANJE V PRIOBALNEM MORSKEM OKOLJU.....	3
1.3.1 <i>Modeliranje mikroplastike v morskem okolju</i>	4
1.4 VZORČENJE MIKROPLASTIKE V MORSKEM OKOLJU IN EKSTRACIJA IZ VZORCA	5
1.5 IDENTIFIKACIJA MIKROPLASTIKE.....	8
1.6 DELOVNE HIPOTEZE	9
1.7 CILJI MAGISTRSKEGA DELA.....	9
2 METODOLOGIJA	10
2.1 MODELIRANJE MIKROPLASTIKE – MODEL NAFTA3D PTM	10
2.1.1 <i>Spremembe v modelu</i>	10
2.1.2 <i>Vhodni podatki za postavitev modela</i>	10
2.2 VZORČENJE MIKROPLASTIKE	13
2.3 OBDELAVA VZORCEV IN DOLOČANJE POTENCIJALNE MIKROPLASTIKE	16
3 REZULTATI	21
3.1 REZULTATI MODELIRANJA MIKROPLASTIKE	21
3.2 REZULTATI VZORČENJA MP	25
4 ZAKLJUČEK.....	36
VIRI	37

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Izbrane smeri in jakosti vetrov	11
Preglednica 2: Viri in koordinate izpusta MP, uporabljene v modelu.....	12
Preglednica 3: Uporabljeni vzgoni v simulacijah.....	12
Preglednica 4: Prikaz odvzetih vzorcev za posamezno vzorčeno plažo s koordinatami in navedeno natančnostjo lokacije.	14
Preglednica 5: Klasifikacija zemljin za posamezno vzorčeno plažo	16
Preglednica 6: Teža vzorcev po sušenju.....	16
Preglednica 7: Prikaz virov MP in dnevi v simulaciji, ko se MP približa trem izbranim plažam za vzorčenje.....	25
Preglednica 8: Seštevek potencialnih delcev MP po transektih in skupni seštevki potencialne MP za posamezno vzorčeno plažo.....	31

KAZALO SLIK

Slika 1: Prikaz lokacij izpustov, uporabljenih v modelu	12
Slika 2: Prikaz lokacij vzorčenih plaž	13
Slika 3: Prikaz odvzema vzorcev	15
Slika 4: Levo – vzorci, pretreseni v aluminijaste posode pred sušenjem; desno – mehansko mešanje nasičene solne raztopine	18
Slika 5: Levo – suspenzija vzorca in nasičene raztopine NaCl; desno – pobiranje flotiranih delcev z odrezano pipeto	19
Slika 6: Levo - vakuumnska filtracija pipetiranega dela vzorca; desno - dobljeni delci na filtru, poleženi v petrijevke	19
Slika 7: Levo – prikaz vzorcev na krovnih steklcih; desno – slikanje vzorca pod stereo lupo	20
Slika 8: Distribucija MP iz izliva reke Dragonje ob vetru iz vzhodnega(DragonjaE, levo) in zahodnega (DragonjaW, desno) kvartila, 7. dan simulacije	21
Slika 9: Distribucija MP iz izliva reke Dragonje ob vetru iz severega kvartila (DragonjaN) – 3. (levo) in 7. dan (desno) simulacije	22
Slika 10: Distribucija MP iz izliva reke Dragonje ob vetru iz južnega kvartila (DragonjaS) – 3. (levo) in 7. dan (desno) simulacije	22
Slika 11: Distribucija MP iz izliva reke Rižane ob vetru iz vzhodnega(RižanaE, levo) in zahodnega (RižanaW, desno) kvartila, 7. dan simulacije	23
Slika 12: Distribucija MP iz izliva reke Rižane ob vetru iz severnega (RižanaN, levo) in južnega (RižanaS, desno) kvartila, 7. dan simulacije	23
Slika 13: Distribucija MP iz izpusta ČN Piran ob vetru iz vzhodnega(PiranE, levo) in zahodnega (PiranW, desno) kvartila, 7. dan simulacije	24
Slika 14: Distribucija MP iz izpusta ČN Piran ob vetru iz južnega (PiranS, levo) in severnega (PiranN, desno) kvartila, 7. dan simulacije	24
Slika 15: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Portorož, 1.1 – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju	25
Slika 16: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Portorož, 1.2 – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju	26
Slika 17: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Strunjan, 2.3 (a) – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju	26
Slika 18: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Strunjan, 3.3 (a) – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju	26
Slika 19: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Ankaran, 3.2 (b) – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju	27
Slika 20: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Ankaran, 3.3 – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju	27
Slika 21: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Fiesa, 1.1 – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju	27
Slika 22: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Fiesa, 2.4 – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju	28
Slika 23: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže v Simonovem zalivu, 1.1(a) – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju	28
Slika 24: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže v Simonovem zalivu, 2.2(a) – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju	28
Slika 25: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže v Izoli, 1.3 – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju	29
Slika 26: Prikaz števila najdenih delcev MP za posamezno vzorčno mesto, plaža Ankaran - zgornja številka v kvadratku predstavlja številko vzorca, spodnja številka pa število delcev MP; delci označeni z PM, so bili izločeni iz analize zaradi preveč flotiranega materiala	29
Slika 27: Prikaz števila najdenih delcev MP za posamezno vzorčno mesto, plaža Strunjan - zgornja številka v kvadratku predstavlja številko vzorca, spodnja številka pa število delcev MP; delci označeni z PM, so bili izločeni iz analize zaradi preveč flotiranega materiala	30
Slika 28: Prikaz števila najdenih delcev MP za posamezno vzorčno mesto, plaža Portorož - zgornja	

številka v kvadratku predstavlja številko vzorca, spodnja številka pa število delcev MP	30
Slika 29: Prikaz števila najdenih delcev MP za posamezno vzorčno mesto, plaža Fiesa (referenčna plaža) - zgornja številka v kvadratku predstavlja številko vzorca, spodnja številka pa število delcev MP	30
Slika 30: Prikaz števila najdenih delcev MP za posamezno vzorčno mesto, plaža Simonov zaliv (referenčna plaža) - zgornja številka v kvadratku predstavlja številko vzorca, spodnja številka pa število delcev MP	31
Slika 31: Prikaz števila najdenih delcev MP za posamezno vzorčno mesto, plaža Izola (referenčna plaža) - zgornja številka v kvadratku predstavlja številko vzorca, spodnja številka pa število delcev MP	31

KAZALO GRAFIKONOV

Grafikon 1: Skupni seštevki potencialne MP za posamezno vzorčeno plažo 32

UVOD

1.1 Problematika mikroplastike

Plastika ima pomembno vlogo v vsakdanjem življenju, a kljub temu predstavlja potencialno tveganje za zdravje ljudi in okolja. Plastiko v dimenzijah, manjših od 5 mm, imenujemo mikroplastika (MP), ki jo lahko namerno dodajamo izdelkom (npr. kozmetiki) ali pa nastane pri razpadu plastike večjih dimenzij (npr. iz plastičnih odpadkov v morjih). MP izvira iz različnih materialov na osnovi polimerov, med katerimi so najpogosteje polietilen (PE), polistiren (PS), polipropilen (PP), polivinilklorid (PVC) in polietilen tereftalat (PET). MP se lahko zaradi svoje majhnosti kopči v različnih okoljskih sistemih, vključno z vodo, usedlinami, prstjo, peskom in organizmi. Tako je tudi Sredozemsko morje prizadeto zaradi velikega onesnaženja s plastiko (Li et al., 2021; Martellini et al., 2018). Čeprav je Sredozemsko morje ena najbolj raziskanih morskih regij na svetu, so informacije o odpadkih v morju relativno omejene in slabo dokumentirane (Cincinelli et al., 2019). Ugotovljeno je bilo, da MP predstavlja več kot 80 % celotnega onesnaženja s plastiko v Sredozemlju (Cózar et al., 2015). Plastični odpadki močno prizadenejo tudi obalna okolja (Luo et al., 2022). Za onesnaženje plaž in morskih usedlin je odgovorna človeška dejavnost, predvsem turistična in industrijska (Esiukova et al., 2021; Martellini et al., 2018).

MP vstopa v vodno okolje kot primarna sestavina (npr. proizvedeni peleti, kot surovina v kozmetičnih izdelkih ali vlakna iz sintetičnih oblačil) prek preciščene odpadne vode (primarna MP) ali kot produkt fotorazgradnje in drugih vremenskih vplivov na plastiko (sekundarna MP). Poleg tega se nastajanje in kopiranje onesnaženja z MP običajno pojavlja na območjih, kot so zaprti zalivi in morja, ki so obdana z gosto poseljeno obalo (Andrady, 2011; Collignon et al., 2012; Eriksen et al., 2014).

MP z visoko gostoto (npr. PE) se v morskem okolju večinoma useda in kopči v sedimentu, medtem ko MP z nizko gostoto (npr. PE) plava na morski gladini (Van Cauwenbergh et al., 2015). Ker se MP po naravnih potih ne odstrani iz morskega okolja, jo lahko zaužijejo vodni organizmi, ki MP zamenjajo za hrano. Drugi vidik, ki povečuje njihovo strupenost in vse bolj privlači zanimanje znanstvenikov, je njihova potencialna vloga vektorjev za bakterije, strupene anorganske elemente v sledovih, obstojna organska onesnažila, kot so policiklični aromatski ogljikovodiki (Soursou et al., 2023), in nekatera druga onesnažila, kot so pesticidi, farmacevtski izdelki in izdelki za osebno nego ali perfluoroalkilne snovi (Duncan et al., 2018; Martellini et al., 2018). Posledično lahko MP, obremenjena z visokimi ravnimi obstojnimi organskimi onesnažil, prenaša le-ta v prehranjevalno verigo. Čeprav površinski tokovi porazdelijo plastiko po morski gladini, večina plastičnih odpadkov konča v globokem morju in ne na gladini oceana (Choy et al., 2019; Kane et al., 2020).

Zavedanje o okoljskih, gospodarskih, socialnih in zdravstvenih tveganjih, ki jih predstavlja onesnaženje z MP, se povečuje, kar vodi do razvoja različnih in raznolikih sklopov regulativnih orodij na lokalni, nacionalni, regionalni in mednarodni ravni (da Costa et al., 2020).

1.2 Viri mikroplastike v morskem okolju

MP v okolje prihaja iz različnih virov, pri čemer večina MP prihaja iz gospodinjstev, odlagališč odpadkov, gradbeništva, tovarn, kmetijskih zemljišč, ladij in morskih ploščadi. V enem ciklu pranja pralni stroj proizvede več kot 1900 vlaken (100 delcev/L) (Yan et al., 2015). Izdelki za osebno nego (npr. zobna pasta, izdelki za čiščenje in piling obraza, kopalna pena in ostala kozmetika) sicer posamično vsebujejo majhne koncentracije, a celokupno predstavljajo ogromne količine MP, ki pride prek odtokov v kanalizacijo (Mason et al., 2016; Xu et al., 2018). Velike količine MP proizvedejo tudi razgrajene barve na vodni osnovi, elektronika, premazi, medicinske aplikacije in lepila (Browne et al., 2011; Mason et al., 2016; Xu et al., 2018). V kmetijstvu so poleg industrijskega blata pomemben vir MP tudi plastične zastirke, ki lahko proizvedejo visoke koncentracije MP, kadar plastike ni mogoče učinkovito reciklirati (Yan et al., 2015). Materiali iz rastlinjakov, sredstva za gnojenje tal, gnoj, namakanje in odpadki so drugi viri MP, ki se kopči predvsem v kmetijskih tleh (Song et al., 2017).

Poleg tega se veliko plastičnih odpadkov na leto izpusti v oceane z ladij, pri čemer nekaj MP prihaja

od potnikov in posadke na ladjah, dodatno pa MP prehaja v morje zaradi razgradnje plastike na ladjah samih (Song et al., 2017).

Eno izmed najpomembnejših poti vnosa MP v morja predstavljajo vodotoki. Po nekaterih ocenah naj bi kar 70% odpadkov pripotovalo v morja z rekami. MP lahko vstopa v reke na več načinov, npr. z industrijskimi in komunalnimi odpadnimi vodami (izpusti iz ČN), z nepravilno odloženimi odpadki, z nezakonitimi izpusti odpadnih voda iz gospodinjstev, z meteornimi vodami, ki v vode prinesejo barve s cestišč, izgubljenimi plastičnimi peleti in erozijo tal, onesnaženo z MP. V komunalnih čistilnih napravah (KČN) se MP zbira iz različnih, razpršenih virov, tako iz industrije kot gospodinjstev. Zadrževalna sposobnost KČN za MP je odvisna od tehnologije čiščenja (Kovač Viršek, 2019; Li et al., 2021). KČN s sekundarnim čiščenjem zadržijo približno 92% MP, s terciarno stopnjo čiščenja do 96%, KČN z membransko filtracijo pa več kot 99% MP (Blair et al., 2019). MP se v ČN v največji meri akumulira v blatu (Kovač Viršek, 2019).

Iz naštetih virov je mogoče sklepati, da so viri MP raznoliki in nastajajo z več dejavnostmi, na velikih območjih, iz številnih različnih antropogenih dejavnosti. Stopnja kontaminacije MP je visoka in narašča, kar lahko ogroža bioto v kopenskih in vodnih ekosistemih (Zhang et al., 2018).

Na inštitutu za vode RS (IzVRS) so leta 2019 izvedli pilotno vzorčenje MP v vodnem stolpcu Rižane in Dragonje. Za vzorčenje so uporabili oz. testirali dve metodologiji – spomladanska vzorčenja na obeh rekah so izvedli z epineustonsko mrežo, ki pa se je v laboratoriju izkazala za neustrezno, saj so bili odvzeti vzorci zaradi velike količine rastlinskega organskega materiala neprimerni za analizo MP. Zato so jesenska vzorčenja izvedli z vodno črpalko. Odvzetim vzorcem, ki so vsebovali ogromne količine organskega materiala, je bilo potrebno najprej razgraditi organski material (vzorci, ki so bili odvzeti z mrežo), ostale vzorce, ki so bili odvzeti z vodno črpalko in so vsebovali le droben organski material pa so lahko brez predhodne obdelave pregledali pod lupo StreroDiscovery V8 (25-kratna povečava). Vsak fragment MP, z izjemo vlaken, ki imajo premajhno debelino, pa so tudi kemijsko določili s spektrometrijo FTIR (Fourerova Transformirana IR svetloba). Rezultati so pokazali veliko odstopanje med spomladanskim in jesenskim vzorčenjem – v spomladanskem času so bile izmerjene povprečne koncentracije delcev na Rižani štirikrat nižje kot v jesenskem času (spomladi 4 ± 1 delcev/m³, v mesecu oktobru pa 16 ± 2 delcev/m³, na Dragonji pa 21-krat nižje (spomladi $1 \pm 0,2$ delcev/m³, v mesecu oktobru pa $21 \pm 10,5$ delcev/m³). Razlog za tako odstopanje je bila v največji meri različna metoda vzorčenja, avtorji pa predvidevajo, da je razlog za odstopanje tudi različen pretok reke – pri spomladanskem vzorčenju je bil pretok 2,5-krat (Rižana) oz. 3,5-krat (Dragonja) višji kot pri jesenskem vzorčenju, kar pomeni, da so bile tudi koncentracije MP razredčene za prav toliko ali pa še več (Kovač Viršek, 2019). Rezultati vzorčenja IzVRS so pokazali, da so med MP prevladovala vlakna, kemijska analiza pa je pokazala, da so prevladovali PE fragmenti (78%) (Kovač Viršek, 2019).

Z metodo črpanja vode so delali tudi v drugih študijah po svetu. Koncentracije MP na Rižani in Dragonji so v primerjavi z drugimi študijami nizke in primerljive z reko Seno v Franciji. Koncentracije MP iz drugih rek se gibljejo med nekaj delcev/m³ (<10 delcev; reka Ebro, Španija, reka Tamar, Anglija), od 10 – 100 delcev/m³ (reka Sena, Francija) do več tisoč delcev/m³ (reka Ren, Nemčija). Študije so bile narejene še na Kitajskem in Vietnamu, kjer poročajo o zelo visokih koncentracijah MP. Sicer pa je študij, ki bi obravnavale MP na rekah, zelo malo. Poleg tega se študije razlikujejo med seboj po metodologiji, zato jih je težko primerjati med sabo (Kovač Viršek, 2019).

Na IzVRS so leta 2019 prvič izvedli tudi vzorčenje MP na iztoku centralne KČN Piran ter na iztoku centralne KČN Koper, in sicer maja in septembra. Obe KČN imata tudi tercionalno stopnjo čiščenja komunalne odpadne vode. KČN Piran odvaja prečiščene vode po dveh podmorskih izpustih dolžine 3.600 m in 3.450 m z difuzorjem na koncu, KČN Koper pa ima odvod prečiščene vode v reko Rižano. Odvzete vzorce so najprej filtrirali in jih nato pregledali pod stereo lupo (12 – 120-kratna povečava) in iz njih izolirali delce MP. Slednjo so delili v 4 podkategorije: filamenti, fragmenti, filmi in pene, ki so plastičnega izvora. Na jesenskih vzorcih pa so fragmentom, filmom in penam določili tudi kemijsko sestavo s FTIR spektrometrijo. Na iztoku iz KČN Koper je bilo v sklopu majskega vzorčenja v posameznem vzorcu (10 L vode) povprečno 38 delcev MP (3.800 delcev/m³ vode), medtem ko je bilo

na iztoku iz KČN Piran povprečno 53 delcev MP (5.300 delcev/m³ vode). V sklopu jesenskega vzorčenja (september) pa je bilo na iztoku iz KČN Koper v posameznem vzorcu povprečno 17 delcev MP (1.700 delcev/m³ vode), medtem ko je bilo na iztoku iz KČN Piran povprečno 31 delcev MP (3.100 delcev/m³ vode). V vseh vzorcih obeh KČN so prevladovali filamenti (95%). Rezultati FTIR spektrometrije pa so pokazali, da je večino fragmentov prepoznanih za PP. Narejena študija je pokazala, kakšen doprinos imajo KČN k onesnaževanju z MP, kar se najbolje vidi ob preračunu vrednosti o količinah MP na letni ravni. Tako KČN Koper v enem letu prečisti 6 milijonov m³ odpadne vode in tako v okolje izpusti 10 milijard delcev MP, KČN Piran pa prečisti 2 milijona m³ odpadne vode in v okolje izpusti več kot 6 milijard delcev (Kovač Viršek, 2019).

1.3 Matematično modeliranje v priobalnem morskem okolju

Z matematičnimi modeli lahko v priobalnem morskem okolju razmeroma dobro opišemo širjenje onesnažil. Večinoma so to t.i. ekološki modeli, s katerimi poleg hidrodinamičnih in transportno-disperzijskih procesov simuliramo tudi biokemične procese v naravnem okolju (Žagar, 1994). Transportno-disperzijski modeli na osnovi podatka o hitrostnem polju (cirkulacije) na določenem območju opišejo premikanje onesnažil in izračunajo porazdelitev njihovih koncentracij v prostoru in času. S širjenjem onesnažil je bilo na območju Tržaškega zaliva in Severnega Jadrana izvedenih že veliko raziskav (Ličer et al., 2012; Žagar et al., 2012).

Razvoj biogeokemičnih modelov Jadranskega morja se je začel v devetdesetih letih s poenostavljenimi enodimensionalnimi modeli glavnih biogeokemičnih spremenljivk v vodnem stolpcu pred delto reke Pad (Umgieser et al., 2003; Vichi et al., 2003, 1998). Zavatarelli et al. (2000) so razvili ekološki model geometrično idealiziranega modela Jadranskega morja, temelječega na biomasi iz rek, pod pogojem trajnega letnega sezonskega cikla. Njegovi rezultati so pokazali odvisnost sezonskega cikla fitoplanktona od vnosa hranil v reke in njihove horizontalne in vertikalne porazdelitve zaradi mešanja vode. Ta študija je vključevala biogeokemični model usedlin z interakcijo vodnega stolpca z organskimi snovmi ter izmenjavo hranil in plinov. Polimene et al. (2006) so zasnovali prvo tridimensionalno simulacijo ekosistema Jadranskega morja z uporabo realistične geometrije in tokovnih polj. Avtorji so nakazali, da je povezava med vodnim stolpcem in zgornjo bentoško plastjo (t.j. plasti tik nad dnem sedimenta vodnega telesa) ter rečnimi vnosi hranil, najbolj pomembna izboljšava, ki jo je potrebno narediti v prihodnjih aplikacijah. To numerično orodje so uporabili za raziskovanje akumulacije raztopljenega organskega ogljika (Polimene et al., 2007) v Jadranskem morju. Ključni vidiki za razvoj zanesljivih biogeokemičnih modelov so, glede na Fennel et al. (2019) in Kurahashi-Nakamura et al. (2020), vključitev interakcij med vodnim stolpcem in dnem. Raziskave so potekale tudi na področju vpliva reke Pad na hranila in cirkulacijo (Fiori et al., 2016; Lazzari et al., 2012; Spillman et al., 2007) in o učinku fizikalnih značilnosti biogeokemičnih spremenljivk na splošno (Boldrin et al., 2009). Poseben poudarek je bil tudi na pojavu stanj anoksije (Macias et al., 2018; Russo et al., 2009) in pelagično-bentoški interakciji (Brigolin et al., 2018, 2011; Mussap in Zavatarelli, 2017). Biogeokemične in ekološke značilnosti Jadranskega morja so se, tako kot mnoga druga okolja po svetu, sčasoma spremenila tudi zaradi človekove dejavnosti, ki neposredno ali posredno vpliva na morske ekosisteme (Lotze et al., 2011).

Prvi matematični model po metodi sledenja delcev je bil v Sloveniji razvit leta 1992 (Širca, 1992), ki mu je sledil model širjenja naftne imenovan Simulacijski Model Nafta (SIMON), ki je imel vgrajen hidrodinamični model PCFLOW3D in bil razvit na Katedri za mehaniko tekočin Fakultete za gradbeništvo in geodezijo v Ljubljani – UL FGG (Žagar, 1994). Dve leti kasneje pa mu je sledila nadgradnja imenovana Nafta. Leta 2005 je bil kot nadgradnja prejšnjega razvit model Nafta2, ki je bil preijen za okolje Windows, za razliko od modela Nafta, ki je deloval samo v okolju DOS. Poleg tega je bil program Nafta2 dopolnjen z grafičnim vmesnikom za vnos podatkov in vmesnikom za grafični prikaz, s čemer je bila dosežena boljša preglednost in uporabnost modela (Galuf, 2005). Sledil je razvoj modela Nafta3d, ki je bil v sodelovanju med Nacionalnim inštitutom za biologijo (NIB) in UL FGG. Model Nafta3d je z uporabo ustreznih vmesnikov omogočal izvajanje simulacij širjenja naftnih madežev na katerem koli območju. Tako ga NIB in Agencija Republike Slovenije za okolje (ARSO) uporablja za simulacije na območju Severnega Jadrana in Tržaškega zaliva (Žagar et al., 2012; Žagar

in Četina, 2011). Program v osnovi deluje po metodi sledenja delcev, a je mogoče, z nekoliko drugačnim potekom simulacij in spremenjenim izpisom rezultatov, modeliranje izvesti tudi po metodi trajektorij (Šoško, 2012).

1.3.1 Modeliranje mikroplastike v morskem okolju

Številni znanstveniki so za preučevanje MP uporabili Lagrangeove transportne modele delcev v vodi (Li et al., 2020). Simuliranje transporta MP pa je zahtevno, saj širjenje MP zajema tako fizične kot biokemične procese (Andrady, 2011). Za modeliranje je zato pomembno poznati lastnosti obravnavane MP.

Različni delci MP imajo zelo različne fizične lastnosti (npr. velikost, oblika, gostota, plovnost delcev), kar vpliva na širjenje ter vertikalno porazdelitev MP in jih je težko definirati v modelu (Ballent et al., 2013, 2012; Kowalski et al., 2016).

Gostota MP pomembno vpliva na njeno distribucijo po vodnem stolpcu. Več kot polovica proizvedene plastike ima pozitivno plovnost, kar pomeni, da je večina MP lebdeče in se nahaja in meša v površinski plasti oceanov (Kukulka et al., 2012). Proces transporta plavajoče MP v morju določajo predvsem dinamični pogoji, kot sta veter in cirkulacija.

MP z nevtralno plovnostjo lebdi v vodnem stolpcu, od gladine do globoke vode. Več študij kaže, da obstaja neskladje med opazovanimi in pričakovanimi koncentracijami plastike v površinskih oceanskih vodah (Cózar et al., 2014; Eriksen et al., 2014), kar je spodbudilo raziskave vertikalne porazdelitve MP v vodnem stolpcu. Enders et al. (2015) so raziskovali vertikalno porazdelitev plastike in ugotovili, da se masa MP zmanjšuje hitreje kot njena številčnost, prav tako so našli različne vzorce vertikalne porazdelitve za različne velikosti delcev - rezultati so pokazali, da turbulentno mešanje veliko manj vpliva na večjo MP (Ballent et al., 2012).

Kukulka et al. (2012) so na podlagi opazovanj profila in enodimensionalnega modela vodnega stolpca dokazali, da so plastični ostanki navpično porazdeljeni v zgornjem vodnem stolpcu zaradi mešanja, ki je posledica vetra. Rezultati študije kažejo, da so celokupne koncentracije plastike v oceanu na osnovi tradicionalnih površinskih meritev znatno podcenjene, kar zahteva ponovno interpretacijo obstoječih nizov podatkov o plastičnih morskih odpadkih.

Vertikalna porazdelitev MP v vodnem stolpcu je določena s skupnimi učinki advekcijskega transporta in turbulence. MP z visoko gostoto je neplovna in se običajno odlaga v usedlinah, od plaž do globokega morja (Zhang, 2017). Ballent et al. (2012) so eksperimentalno preizkusili hitrost usedanja MP peletov s tremi različnimi gostotami (1,06, 1,07 in 1,13 g/cm³). Ugotovili so, da se je hitrost usedanja gibala med 20 in 60 mm/s in se v večini primerov povečevala z večjo gostoto. Laboratorijske študije so pokazale višjo hitrost tonjenja poliamida (1,14 g/cm³) kot PVC (1,56 g/cm³); kaže, da oblika polimernega delca močno vpliva na njegovo hitrost usedanja (Kowalski et al., 2016). Sagawa et al. (2018) so ugotovili, da je povprečna velikost MP v usedlinah na dnu znatno manjša od velikosti delcev, ki jih najdemo na obali. Poleg tega je MP dozvetna za biološko obraščanje. Mikroorganizmi se lahko hitro združijo na površini plastičnih ostankov in razvijejo biofilm (Andrady, 2011; Zhang, 2017). Cózar et al. (2014) domnevajo, da biološko obraščanje poveča gostoto MP do te mere, da lahko delci z gostoto, nižjo od gostote morske vode (npr. PE ali PP), dosežejo gostoto, ki se ujema ali presega gostoto morske vode, kar povzroči počasno usedanje delcev. Poleg tega lahko biofilmi zmanjšajo hidrofobnost plastičnih delcev, zaradi česar je bolj verjetno, da bodo potonili, kar lahko pojasni pojav plastičnih delcev, ki bi običajno plaval, v morskih usedlinah. Moore et al. (2001) so poročali, da so podpovršinske vlečne mreže v vrtincu severnega Tihega oceana vsebovale večinoma filamentne plastike z biofilmi.

Modele, ki preučujejo MP, lahko razdelimo glede na vrsto izbrane metode, in sicer na hidrodinamične modele, statistične modele, modele, ki temeljijo na masni bilanci, procesno zasnovane modele in hibridne modele (Uzun et al., 2022).

Hidrodinamični modeli raziskujejo gibanje vode z uporabo parametrov, kot so veter, tok, koeficient zračnega upora, turbulensa, delci pa sledijo tokovom. Ti modeli običajno pridobijo hidrodinamične podatke iz virov obsežnih podatkov (big data) in jih uporabijo v obstoječi programske opremi za numerično modeliranje ali numeričnem modelu, ki so ga kodirali avtorji. Modeli, ki so razvrščeni kot statistični, temeljijo bodisi na verjetnosti lokacije delcev bodisi na verjetnostnih hidrodinamičnih

podatkih. Modeli, ki temeljijo na masni bilanci, v svojih vodilnih enačbah običajno uporabljajo neposredne dotočne in odtočne koncentracije ali mase. Modeli, ki temeljijo na procesih, upoštevajo biološke in fizikalne učinke na MP, kot so razvoj biofilma, biološko obraščanje, fragmentacija, razgradnja, razpolovna doba, usedanje itd., ki igrajo vlogo pri usodi in transportnih mehanizmih MP.

Vsaka metoda modeliranja ima svoje prednosti in slabosti pri ocenjevanju usode in transportnih mehanizmov MP. Uzun et al. (2022) so ugotovili, da relativno zanesljive rezultate dobimo s hibridnimi metodami, predvsem s spajanjem hidrodinamičnih in procesnih modelov. V vodnih okoljih imajo hidrodinamične sile glavno vlogo pri uravnovanju vodoravnega in navpičnega gibanja MP. Glede na fizikalne lastnosti, kot so oblika, gostota in velikost, se delci MP različno obnašajo v vodnem okolju. Lahko so tudi podvrženi biološkim procesom do svoje življenjske dobe, ki je precej dolga. Nekateri od teh procesov so turbulentni transport, fragmentacija, agregacija, usedanje, resuspenzija, naplavljanje, rast biofilma, razgradnja in zakopavanje. Biološki procesi povzročajo spremembe v fizikalnih lastnostih plastike, kar vpliva tudi na njihov transport in obnašanje v vodnem okolju. Poleg tega hidrodinamični dogodki spreminjajo tudi fizikalne lastnosti delcev, pa tudi čas, potreben za biološke procese. Zato je pomembno, da celostno modeliranje vključuje vsaj tri glavne procese: hidrodinamične, fizikalne in biološke. Problem modeliranja MP je, da je modele zaradi pomanjkanja terenskih podatkov komajda mogoče umeriti in preveriti, kar zmanjšuje njihovo zanesljivost. Majhno količino podatkov je mogoče delno pripisati pomanjkanju standardizirane metode za vzorčenje in analizo MP, razmeroma zamudni naravi ekstrakcije in potrebi po vsaj dveh različnih nizih podatkov za postopek modeliranja. Poleg tega je v nekaterih primerih težko shraniti vzorec, ki bo uporabljen kot vhodni podatek. Poleg tega se med modeliranjem običajno predpostavlja, da so fizikalne lastnosti MP nespremenljive. Tudi biološki procesi, ki zahtevajo dolgotrajne simulacije, so redko vključeni v modeliranje in običajno temeljijo na nerealnih predpostavkah (Uzun et al., 2022).

1.4 Vzorčenje mikroplastike v morskem okolju in ekstracija iz vzorca

MP se v morskih vodah vzorči na gladini morja, v vodnem stolpcu, sedimentih in živih vodnih organizmih (Wang and Wang, 2018). Obstajajo trije načini zbiranja vzorcev MP iz vodnega ekosistema: celokupno vzorčenje, selektivno vzorčenje in vzorčenje z zmanjšano prostornino. Glavna pomanjkljivost metode selektivnega vzorčenja je, da je velikost odkrite MP zelo omejena in da je MP pomešana z drugimi odpadki, zato obstaja veliko tveganje, da jih spregledamo. Celokupni vzorci so vzorci, pri katerih se vzame celotna prostornina vzorca, ne da bi se med postopkom vzorčenja zmanjšala. Celokupno vzorčenje je primerno, kadar MP ni mogoče preprosto prepoznati vizualno, ker je prekrita z delci usedline, zato je treba filtrirati velike količine usedline/vode (Crawford in Quinn, 2017a; Wang in Wang, 2018). Celokupno vzorčenje dovoljuje le majhne velikosti vzorcev, zaradi česar je lahko vzorec manj reprezentativen. Pri vzorčenju z zmanjšano prostornino se prostornina skupnega vzorca med vzorčenjem večinoma zmanjša, pri čemer se ohrani le tisti del vzorca, ki je zanimiv za dodatno obdelavo. Zato ima vzorčenje z zmanjšano prostornino prednost, saj se lahko med postopkom vzorčenja zajame velike količine vzorca (Crawford and Quinn, 2017a). Pomanjkljivost je, da se večina vzorca zavrže, kar povzroči znatno izgubo MP. Med temi tremi metodami je vzorčenje z zmanjšano prostornino najbolj priljubljeno za vzorce vode, selektivna metoda se večinoma uporablja pri vzorčenju na plaži, medtem ko se celokupno vzorčenje uporablja predvsem za zbiranje vzorcev sedimenta in občasno vzorcev vode. Nadaljnja obdelava v laboratorijskih pogojih zahteva uporabo skupnih vzorcev in vzorcev z zmanjšano prostornino (Fytianos et al., 2021). Zberemo lahko vzorce iz določenih globin vodnega stolpca ali vodne gladine. Obstajajo različni približki, ki se uporabljajo za vzorčenje MP, večina pa temelji na metodi z zmanjšano prostornino (Hidalgo-Ruz et al., 2012; Wang et al., 2017).

Vzorčenje MP v sedimentih lahko razdelimo na tri različne načine vzorčenja, in sicer deterministično vzorčenje, stohastično vzorčenje ter vzorčenje v pravilni mreži. Deterministično vzorčenje izvajamo na določenih lokacijah, ki jih izberemo na podlagi predhodnih izkušenj. Pri stohastičnem načinu območje vzorčenja razdelimo na enaka podobmočja in vzorčimo naključne vzorce v podobmočjih, ki jih izberemo na podlagi stohastičnih analiz. Sistem pravilne mreže zmanjša neznane vire variabilnosti z izbiro lokacij vzorčenja naključno ali deterministično na linijah pravilnega vzorca. Ker so študije MP

v celinskih vodah precej nove in prejšnji podatki o spremljanju običajno niso na voljo kot referenca, se za splošno predstavo o onesnaženosti MP na zadevnem območju običajno izvajajo deterministična ali mrežna presejalna vzorčenja MP. Poleg ustreznega načina vzorčenja je potrebno ustrezeno izbrati tudi število vzorcev, potrebnih za ugotavljanje statistične pomembnosti prisotnosti MP na mestu vzorčenja in zagotoviti reprezentativen vzorec. (Adomat in Grischek, 2021).

Postopek ekstrakcije MP iz vzorca je pomemben in se razlikuje za sediment in morsko vodo. V primeru vodnega vzorca je mogoče MP neposredno ločiti že z uporabo ustrezne mreže v vodi (večja MP), pri čemer se najpogosteje uporablja neustronske mreže in manta mreže (vlečne mreže) (Crawford in Quinn, 2017a; Silva et al., 2018), ali posredno s filtracijo ali sejanjem, potem ko je znana prostornina vode, čemur sledi vizualno sortiranje (Hidalgo-Ruz et al., 2012).

MP ima običajno relativno nizko gostoto ($0,9\text{--}2,3 \text{ g/cm}^3$) (Hidalgo-Ruz et al., 2012), zato je za ekstracijo MP iz vzorca v primeru sedimentov in prsti z visoko gostoto ($2,6\text{--}2,7 \text{ g/cm}^3$) pogosto uporabljeni metoda flotacije, pri kateri se MP ekstrahirata v raztopini soli z večjo gostoto (Dekiff et al., 2014). Večja kot je gostota raztopine, večji je razpon različnih gostot MP, ki flotirajo. Kot sredstvo za flotacijo MP sta, zaradi nižje cene in manjše verjetnosti kontaminacije, najpogosteje uporabljeni nasičeni raztopini NaCl ($1,2 \text{ g/cm}^3$) in CaCl_2 ($1,5 \text{ g/cm}^3$), sicer pa se za flotacijo uporabljajo tudi ZnCl_2 ($1,5\text{--}1,7 \text{ g/cm}^3$) in NaI ($1,6\text{--}1,8 \text{ g/cm}^3$) (Claessens et al., 2013). Z namenom ločitve flotiranega materiala (MP in organske snovi) od mineralov v raztopini po centrifugiranju, se v centrifugirke lahko vstavi notranje filtre, kar lahko prepreči resuspendiranje mineralnih delcev in s tem znatno skrajša čas ločevanja (Scheurer in Bigalke, 2018). Zlasti v vzorcih tal (prsti) pa lahko velika količina organskega materiala lebdi in jo je težko ločiti od MP, zato se za odstranjevanje organskega materiala uporablja kislina, baze ali oksidativna sredstva. Najpogosteje se uporablja HNO_3 (65 %) in H_2O_2 (30 %), uporabljajo pa se tudi KClO (30 %), NaOH (56 %), H_2SO_4 (96 %). Vendar veliko teh sredstev razgradi MP na manjše delce, kar posledično lahko zmanjša težo in spremeni število MP ter obliko delcev. Tako se lahko na primer pri uporabi HNO_3 in H_2O_2 število MP zmanjša za 2-7 % (Scheurer in Bigalke, 2018). Hurley et al. (2018) pa so potrdili, da lahko z Fentonovim reagentom (t.j. raztopina H_2O_2 in železov katalizator), pri ustreznih temperaturah ($<40^\circ\text{C}$) in vrednosti pH (<3), odstrani organski material iz MP v blatu ($86,9 \% \pm 9,87 \%$) in zemlji ($106 \% \pm 13,8 \%$) v 2 h, pri čemer so bile zaznane le manjše spremembe v velikosti (0-5,5 %) in masi MP (0,2-2,9 %). Kljub temu, da je flotacija široko sprejeta, pa ima nekaj pomanjkljivosti - postopek ekstrakcije je zapleten in dolgotrajen in med postopkom zlahka pride do kontaminacije. S flotacijo je tudi, zlasti za MP z visoko gostoto, težko doseči visoko natančnost. Zaradi naštetih razlogov je potrebno razviti profesionalne tehnike in opremo za ekstrakcijo MP, ki prihranijo čas, so poceni, avtomatske in imajo majhno verjetnost kontaminacije (Zhang et al., 2018). Pred kratkim je bila uvedena nova metoda, ki za ekstrakcijo MP iz tal uporablja topilo (npr. metanol, heksan in diklorometan) pod visokim tlakom (1500 PSI) in temperaturi ($180\text{--}190^\circ\text{C}$), po ekstrakciji pa se topilo iz ekstrahiranih ostankov odstrani z izparevanjem pod tokom dušika (Fuller in Gautam, 2016). Ta metoda je zelo učinkovita, vendar ima tudi nekaj pomanjkljivosti, saj zahteva posebno opremo in organska topila, kar vključuje visoke stroške in potencialno onesnaženje okolja (Van Cauwenberghe et al., 2015; Zou et al., 2017).

Vzorčenja MP na morski gladini se izvajajo tudi na slovenskem delu Tržaškega zaliva v severnem Jadranskem morju. IzVRS MP v površinski plasti vodnega stolpca raziskuje že od leta 2014, ko se je v okviru mednarodnega projekta DeFishGear postavila prva metodologija za vzorčenje in analizo MP na morski površini za države Jadranske regije. Vzorčenje so v letu 2019 izvedli dvakrat, pri čemer so določili 6 transektov vzorčenja in vzorce odvzeli z vlečenjem manta mreže. Povprečna koncentracija MP za vse transekte vzorčenja je leta 2019 znašala v mesecu maju $74.643 \text{ delcev/km}^2$, v oktobru pa $150.503 \text{ delcev/km}^2$ (Kovač Viršek, 2019). Dobljene vrednosti se skladajo s koncentracijami drugih študij iz Sredozemlja, kjer se vrednosti gibljejo v razponu od $62.000 \text{ delcev/km}^2$ ob obali Korzike do $1.300.000 \text{ delcev/km}^2$ v SZ Sredozemlju (Collignon et al., 2012), pri čemer je povprečna koncentracija MP na celotnem Jadranu, dobilna iz podatkov projekta DeFishGear $315.009 \pm 568.578 \text{ delcev/km}^2$ (Zeri et al., 2018). Med vzorci MP, ki so jih identificirali 2014, 2017 in 2019, so prevladovala vlakna, medtem ko so v letu 2015 zaradi drugačnih vremenskih pogojev prevladovali fragmenti. Dobljeni rezultati kažejo, da k onesnaženju z MP v slovenskem morju najbolj pripomorejo izpusti iz KČN, saj mikro vlakna, ki nastajajo s pranjem oblačil, ČN le deloma zadržijo, večje

količine pa še vedno prehajajo z izpusti v vodotoke oz. morje. Vzorčenje MP na morski površini v slovenskem morju so izvedli tudi Gajšt et al. (2016), kjer so pri izbiri tras vzorčenj upoštevali morske tokove, pridobljene v modelom NAPOM in vzorčili 17 transektov. Rezultati vzorčenja so pokazali visoko povprečno koncentracijo 406×10^3 MP delcev/km², pri čemer je bilo več kot 80 % delcev identificiranih kot PE. Variabilnost koncentracij MP glede na različne datume vzorčenja so preverili tudi z uporabo kart površinskih tokov in dvodimenzionalnega modela porazdelitve morskega odpadka za Jadransko morje, ki so ga razvili De Dominicis et al. (2013).

Vzorčenje MP na morskem dnu slovenskega morja je IzVRS prvič opravil leta 2017, leta 2019 pa so vzorčenje ponovili in nadgradili. IzVRS so metodologijo za laboratorijsko analizo MP v morskih sedimentih razvijali ter nadgrajevali na podlagi metodologije za separacijo MP iz sedimentov na obali, ki je bila pripravljena v okviru evropskega projekta DeFishGear (Frias et al., 2018). Vzorčenje sedimentov morskega dna so leta 2019 so izvedli na šestih lokacijah slovenskega morja – štiri lokacije se nahajajo v območju priobalnega morja (Piran, Strunjan, Koper, Debeli rtič), dve pa v območju teritorialnega morja. Povprečna koncentracija mikroodpadkov vseh šestih vzorcev je v sklopu vzorčenja leta 2019 znašala 527 delcev/kg suhega sedimenta, medtem ko je bila leta 2017 povrečna koncentracija 330 delcev/kg suhega sedimenta. Največ MP je bilo najdene v vzorcu, katerega vzorčno mesto se nahaja 2 km od iztoka KČN Piran, kar sovpada z oktobrskimi rezultati vzorčenja MP v površinski plasti vodnega stolpca morja, kjer so med odvzetimi vzorci ravno na tej lokaciji izmerili najvišje koncentracije MP (Kovač Viršek, 2019). Rezultati vzorčenja IzVRS iz leta 2017 se ujemajo z rezultati študije opravljene v hrvaškem morju, kjer so vzorčili morske sedimente v srednjem in severnem delu Jadranskega morja (od Susaka, Lošinja do Zadra) (Palatinus et al., 2019) in dobili povprečno koncentracijo mikroodpadkov 350 delcev/kg suhega sedimenta. Tako pri vzorčenju v slovenskem kot v hrvaškem morju so prevladovala mikroplastična vlakna, ki so prevladujoča vrsta MP tudi na površini morja. MP vlakna so prevladovala tudi pri študiji morskih sedimentov na Poljskem (Graca et al., 2017), a je bilo število najdenih delcev MP precej manjše (0-27 delcev/kg suhega sedimenta). Prav tako so poročali o znatno manjših koncentracijah MP iz ruske študije opravljene v Baltskem morju (34 delcev/kg suhega sedimenta) (Zobkov in Esiukova, 2017).

Monitoring MP na slovenski obali je IzVRS prvič opravil leta 2019, ko so poleti in jeseni vzorčili sedimente na dveh obalnih področjih slovenske obale, in sicer Lazaret in Seča, jeseni pa so na treh vzorčnih mestih vzorčili tudi Škocjanski zatok, ki je zavarovan območje naravnega rezervata. Metodologijo za laboratorijsko analizo MP iz obalnih sedimentov so razvijali in nadgrajevali na podlagi metodologije za analizo MP iz sedimentov na obali, oblikovani v okviru evropskega projekta DeFishGear in upoštevali priporočila iz metodologije, zastavljene v okviru projekta BASEMAN (Frias et al., 2018). Največ delcev MP je bilo najdenih v poletnem vzorčenju na lokaciji Seča (v povprečju 537 ± 335 delcev MP/kg suhega sedimenta), najmanj pa v jesenskem vzorčenju iste lokacije Seča (v povprečju 171 ± 51 delcev MP/kg suhega sedimenta). Pri obeh lokacijah so bile količine mikroodpadkov jeseni manjše kot poleti. Rezultati odvzetni na lokaciji Škocjanskega zatoka pa so pokazali, da je v 1 kg suhega sedimenta v povprečju $220 \pm 87,2$ delcev MP. Povprečne vrednosti znašajo od 171 do 537 delcev MP/kg suhega sedimenta, kar kaže na nekoliko višje koncentracije v primerjavi z drugimi študijami analize MP v obalnih sedimentih po svetu (Kovač Viršek, 2019). Povprečne vrednosti delcev mikroodpadkov se namreč gibljejo od 0-100 delcev MP/kg suhega sedimenta. Iz Nemčije poročajo o 0-7 delcev MP /kg suhega sedimenta (Stolte et al., 2015) in 88,10 delcev MP/kg suhega sedimenta (Hengstmann et al., 2018), iz Danske 3,64 – 100 delcev MP/kg suhega sedimenta (Hansen in Gross, 2019), iz obale severne Francije $23,4 \pm 18,9$ – $69,3 \pm 30,6$ delcev MP/kg suhega sedimenta (Doyen et al., 2019) ter iz Poljske 25-53 delcev MP/kg. Rezultati kanadske študije iz leta 2016 pa kažejo na raznolike vrednosti, saj se koncentracije delcev MP na vzorec gibljejo med 20 in 27.830 delcev MP/kg suhega sedimenta (Kovač Viršek, 2019). Med kategorijami MP so v vseh treh lokacijah vzorčenja obalnih sedimev prevladovala vlakna (>90%), kar kaže na vir onesnaževanja iz gospodinjstev. Vlakna so prav tako prevladovala tudi v nekaterih drugih študijah (Frias et al., 2018; Graca et al., 2017; Hengstmann et al., 2018), medtem ko v so v nekaterih drugih prevladovali fragmenti - na obali Atlantika v Franciji so našli 84% fragmentov, na JV obali Brazilije 48-64% fragmentov ter na Danskem 46,1% fragmentov in le 34,8% filamentov (Doyen et al., 2019; Gomes de Carvalho in Baptista Neto, 2016; Hansen and Gross, 2019).

Vzorčenje MP na slovenskih obalah pa so izvedli tudi Korez et al. (2019), ki so vzorčenja opravili marca in avgusta leta 2017, na devetih plažah (Seča, Portorož, Bele skale, Simonov zaliv, Izola, Koper, Ankaran, Debeli rtič in Jadranska), ki so bile blizu pristanišča in objektov za ribogojstvo ali pa so bila mesta turističnih dejavnosti. Vzorce so odvzeli s kovinskim cilindrom (premera 12.5 cm, višine 20 cm), na vsaki lokaciji po 3 vzorce, v oddaljenosti 10 m.

Vzorčenje MP so poleti 2012 izvedli tudi Laglbauer et al. (2014), ki so kvantificirali makroplastične odpadke in MP na šestih plažah ob slovenski obali (Seča, Portorož, Bele skale, Simonov zaliv, Debeli rtič in Jadranska). Korez et al. (2019) so za vzorčenje izbrali enake plaže, le da so vključili še tri dodatne slovenske plaže (Izola, Koper, Ankaran).

1.5 Identifikacija mikroplastike

Identifikacijo oz. klasifikacijo delcev MP lahko razdelimo na dve različni podvrsti - morfološka ali fizična klasifikacija upošteva velikosti, barve in obliko MP, medtem ko se kemična klasifikacija osredotoča na vrste polimerov. Za identifikacijo MP so uporabne različne tehnike, od nezapletene vizualne identifikacije (robustna metoda za hitro detekcijo MP) do analitičnih tehnik, ki temeljijo na kemijski sestavi polimera (Huppertsberg in Knepper, 2018). To se običajno izvaja na posebnih napravah, kot so vrstična elektronska mikroskopija (SEM, ang. scanning electron microscopy), Ramanska spektroskopija, pirolizna plinska kromatografija z masno spektrometrijo (Pyr–GC–MS, ang. pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry) in infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) (Crawford in Quinn, 2017b).

Vrstični elektronski mikroskop (SEM) ustvari sliko majhne površine vzorca z izstrelitvijo elektronov (elektronski curek) z visoko intenziteto na površino vzorca in rastrskim skeniranjem vzorca. Na podlagi slike v visoki ločljivosti se določi površinska morfologija MP in tako loči od drugih organskih ali anorganskih nečistoč (Crawford in Quinn, 2017b). Kombinirana uporaba SEM in energijsko disperzivne rentgenske spektroskopije lahko ponudi veliko informacij o elementarni sestavi MP in dodatkih, ki jih vsebuje (Crawford in Quinn, 2017b; Fries et al., 2013).

Druga široko uporabljenega in izjemno zanesljiva metoda za polimerno detekcijo MP iz številnih okoljskih matric je Ramanova spektroskopija. Identifikacija MP z obsevalnim monokromatskim laserjem v obravnavanem vzorcu povzroči spremenljivo valovno dolžino povratno sipane svetlobe zaradi absorpcije in odbaja oz. razpršenosti specifične molekularne strukture in atomske sestave materiala. Z Ramanovo spektroskopijo dobimo individualni spekter za vsak polimer (Huppertsberg in Knepper, 2018; Shim et al., 2017; Silva et al., 2018).

FTIR ima visoko stopnjo učinkovitosti in je ena najpogosteje uporabljenih metod pri kemijski karakterizaciji MP. FTIR se primarno uporablja v presejalnih sistemih za MP ali za vrednotenje zbirke podvzorcev z namenom potrditve učinkov vizualnega zaznavanja ali za skeniranje vseh zaznanih delcev. FTIR lahko poleg zanesljive določitve polimerne oblike MP zagotovi tudi podrobnosti o fizikalno-kemičnem preperevanju MP z oceno njene oksidacijske moči (Corcoran et al., 2009). FTIR ostaja obetavno orodje za razvrščanje MP na kemijski način. Tako Ramanska spektroskopija kot FTIR sta idealni nedestruktivni metodi za odkrivanje delcev MP v okoljskih vzorcih in določanje kemijskih in morfoloških značilnosti opazovanih delcev (Araujo et al., 2018; Käppler et al., 2016; Majewsky et al., 2016; Shim et al., 2017). Obe metodi imata podobne pomanjkljivosti, kot sta zapletena priprava vzorca in pojav motenj, ki jih povzročijo spremembe na površini delcev (Araujo et al., 2018). Tako metoda FTIR kot Ramanova spektroskopija zahtevata drage instrumente in sta dolgotrajni, če je v izoliranem vzorcu prisotno veliko MP delcev.

Plastika je sestavljena iz ogljikovodikov, pridobljenih iz nafte, zemeljskega plina ali biomase, in je hidrofobna. Lipofilna barvila se lahko uporablajo za vizualizacijo MP pod fluorescenčnim

mikroskopom (Andrady, 2011). Glavni vir fluorescence pri analizi MP so spremembe na površini, od sorpcije humusnih snovi do površinske oksidacije (staranja) ali obraščanja.

V analitiki sintetičnih polimerov se pogosto uporabljajo celo termoanalitični pristopi. Metodologije za odkrivanje MP so bile razvite na podlagi termoanalitičnih metod, kot so termogravimetrija, diferencialno skeniranje, kalorimetrija itd. (Huppertsberg in Knepper, 2018; Majewsky et al., 2016). V primerjavi s spektroskopskimi pristopi so termoanalitične metode destruktivne, zmožne so samo kemijske karakterizacije in ne morejo opisati morfoloških lastnosti kot je velikosti delcev (Duemichen et al., 2014).

Z opisanimi tehnikami identifikacije MP lahko natančno določimo MP, a so postopki dragi in dolgotrajni. MP postaja pomemben parameter onesnaževanja okolja, ki ga bo potrebno redno spremljati in bo, oz. ponekod že je, vključen v zakonodajo. Zato je potrebno razviti in standardizirati alternativne metode, ki so robustne, dostopne in zanesljive ter bodo omogočale lažjo identifikacijo MP za terensko spremljanje in laboratorijske študije o toksičnosti, kopiranju, in preperevanju MP.

1.6 Delovne hipoteze

Hipoteza 1: Z modelskimi simulacijami lahko v izbranih tokovnih razmerah določimo območja, kjer je večja verjetnost za pojav MP iz izbranih izpustov.

Hipoteza 2: Metoda taljenja MP omogoča hiter pregled situacije na nekem izbranem območju.

Hipoteza 3: Na plažah, kjer je model pokazal povečano koncentracijo MP, je tudi v praksi več MP.

1.7 Cilji magistrskega dela

Cilj naloge je ugotoviti, kje se iz treh izbranih izpustov MP (izliv Dragonje, izliv Rižane in izpust Piranske KČN) ob izbranih značilnih tokovnih razmerah koncentrira večje število delcev MP. Na podlagi rezultatov modelskih simulacij smo določili plaže na slovenski obali, kjer smo pričakovali večjo koncentracijo MP in plaže, kjer smo pričakovali manjše koncentracije MP (referenčne plaže). Izbrane plaže smo vzorčili in analizirali, z namenom ugotoviti, ali lahko z modelom res predvidimo, katere plaže so bolj obremenjene z delci MP.

2 METODOLOGIJA

2.1 Modeliranje mikroplastike – model Nafta3d PTM

Model Nafta3d PTM, ki je bil izdelan na Fakulteti za gradbeništvo in geodezijo v Ljubljani, je tridimenzionalni transportno-disperzijski in biokemijski model, ki je zapisan v programskem jeziku Fortan. Model lahko, s podajanjem primernih vhodnih podatkov, uporabimo tudi za simulacije drugih snovi (npr. delcev MP). Model je bil predhodno podrobno opisan v različni literaturi (npr. Širca, 1992, Žagar, 1994, Galuf, 2005, Žagar in Četina, 2011, Žagar et al., 2012, Ramšak et al., 2013), zato so v nadaljevanju podane le bistvene značilnosti modela.

Program deluje po Lagrangeovem principu in metodi sledenja delcev (Particle Tracking Method - PTM). Kot vhodni podatek model zahteva tridimenzionalna tokovna polja, s pomočjo izdelanih vmesnikov pa lahko uvozimo v model podatke iz modela PCFLOW3D in različic modela POM za severni Jadran (NAPOM) in Tržaški zaliv (TSPOM). V model so v osnovi vgrajene enačbe za simulacijo advekcije in disperzije, mehanskega širjenja in izhlapevanja razlite nafte, na kvalitativni ravni pa so vnesene tudi enačbe disperzije nafte v vodnem stolpcu in emulzifikacije. V model vnesemo še podatke o cirkulaciji vode in meterološke podatke (veter, temperatura zraka) ter podatke o točki razlitja in tipu nafte (Žagar et al., 2012; Žagar in Četina, 2011).

2.1.1 Spremembe v modelu

Model Nafta3d smo za namen načrtovanih simulacij prilagodili tako, da je bilo iz datoteke omogočeno branje povprečnih dnevnih 3D hitrostnih polj za celoletno obdobje, pri čemer smo lahko poljubno določili začetek in konec simulacije. Kjub modeliranju transporta delcev MP, ki ima drugačne lastnosti od nafte, so transportne enačbe v modelu enake, kot so v originalnem modelu (Žagar in Četina, 2011). Priredili smo le podajanje vertikalnega koeficiente turbulentne viskoznosti, ki je v našem primeru, tako kot horizontalni koeficient turbulentne viskoznosti, konstanten. Spremenili smo tudi lastnosti obravnavanega delca – upoštevali smo, da so delci med seboj neodvisni in konzervativni s pozitivno plovnostjo, torej se lastnosti delca, kot npr. volumen, gostota in oblika, ne spreminja.

2.1.2 Vhodni podatki za postavitev modela

Za postavitev modela smo najprej morali določiti vhodne parametre, ki smo jih vnesli v program Nafta3d PTM model. Na razpolago smo imeli dnevna hitrostna polja za leto 2012, zato se vse simulacije nanašajo na to leto (os. vir, Matjaž Ličer, ARSO, NIB).

Smer in jakost vetra

Smeri in jakosti vetra, uporabljene v izvedenih simulacijah, smo določili na podlagi podatkov o vetru za leto 2012, pridobljenih s pomočjo oceanografske boje »Vida«. Slednja s pomočjo vgrajenega akustičnega 3D merilnika vetrov meri veter 5m nad površino vode. Podatki o vetru so podani na vsakih 30 min.

Meritve vetra za leto 2012 smo v Excel-u razvrstili tako, da smo dobili obdobja s stalnim, čim bolj enakovremenim vetrom.

Za vsak smerni vektor (meanWindDir) smo izračunali $\sin()$ in $\cos()$. Nato smo sešteli sinuse ($\Sigma \sin$) in kosinuse ($\Sigma \cos$) prek poljubno dolgega obdobja, in sicer za 3 dni (=144 vrstic), 5 dni (=240 vrstic) in 7 dni (=336 vrstic) – pri vsakem seštevku sinusov in kosinusov pa smo zajeli eno celico več, torej 145, 241 in 337, da smo dobili liho število vrstic, s čemer so vsote in povprečja padle v »srednjo vrstico« po višini.

Nato smo izračunali fiktivno (normirano) dolžino vsote vektorjev posameznih smeri oz. stalnost vetra po enačbi: $\sqrt{\Sigma \sin^2 + \Sigma \cos^2}$. Dobljena vrednost nam pove, kako stalen je veter v izbranem obdobju – večja je številka oz. večja je dolžina vektorja, bolj je veter stalen. In obratno – manjša je dolžina vektorja, bolj je veter nestalen oz. piha v različne smeri. Seveda je z daljšanjem izbranega časovnega

obdobja stalnost vetra vedno manjša. Dobljena vrednost dolžine vektorja ni normirana na število podatkov, zato smo dobljeno dolžino delili z 145 (=časovno obdobje 3 dni), 241 (=časovno obdobje 5 dni) in 337 (=časovno obdobje 7 dni), da smo dobili vrednosti manjše od 1 in smo jih s tem lažje primerjali med seboj.

Nato smo s funkcijo »*atan2(y;x)*«, ki enoznačno vrne kot med -180 in +180°, dobili povprečno smer (kot) vetra [°]. S pogojnim »*IF*« stavkom pa smo vsem negativnim vrednostim prišeli 360°, da so bile vse vrednosti pozitivne.

Sledil je izračun povprečne hitrosti vetra, ki smo jo dobili tako, da smo s funkcijo »*Average*« zajeli podatke za 145, 241 in 337 vrstic (3, 5 in 7 dni).

Nato smo s filterji za vsak kvartil vetrov (315-45°, 45-135°, 135-225° in 225-315°) in izbrana obdobja (3, 5 in 7 dni) poiskali obdobja, v katerih je bil veter najbolj enakomeren.

Za simulacije smo izbrali smeri in jakosti vetrov, dobljenih za obdobje 7 dni, saj smo tudi simulacije izvedli za 7 dni – dobljene vrednosti, ki smo jih vnesli v model, so prikazane v Preglednici 1: Izbrane smeri in jakosti vetrov.

Preglednica 1: Izbrane smeri in jakosti vetrov

Smer vetra	Kvadrant (smer vetra) [°]	Obdobje	Stalnost	Povprečna smer vetra [°]	Povprečna jakost vetra [m/s]
Sever (N)	315-45	28.1.-4.2.	0,99	20	15,5
Vzhod (E)	45-135	17.1.-24.1	0,37	134	2,7
Jug (S)	135-225	26.6-3.7.	0,37	224	2,6
Zahod (W)	225-315	20.4.-27.4.	0,8	262	5,6

Vidimo lahko, da je največja dobljena stalnost vetra v severnem kvadrantu (0,99), najmanj stalen veter pa smo med izbranimi podatki dobili v primeru vzhodnih in južnih vetrov (0,37). Povprečna jakost vetra je izrazito največja pri severnih vetrovih (15,5 m/s), najmanjša pa pri vzhodnih in južnih vetrovih (2,7 oz. 2,6 m/s).

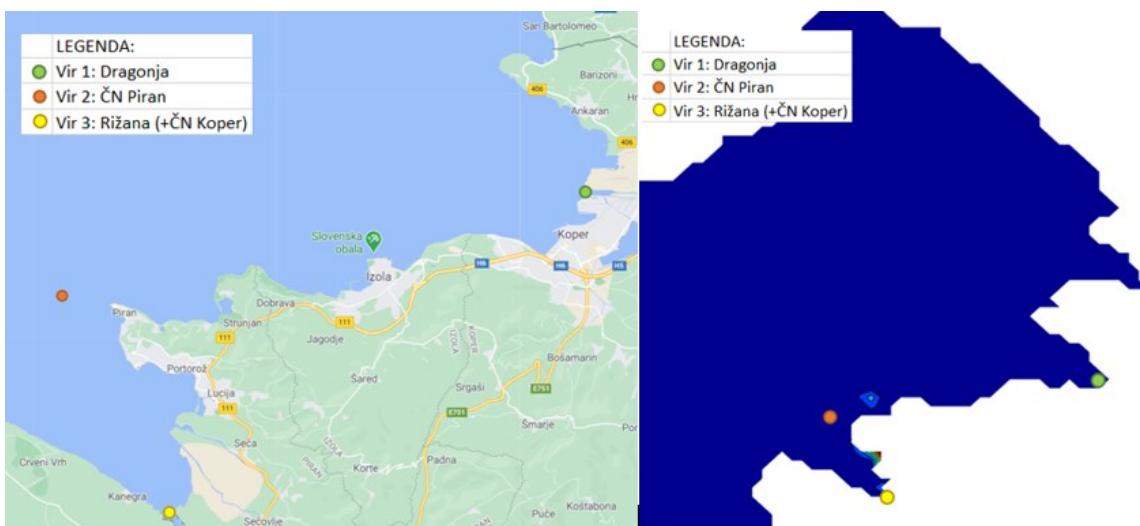
Viri izpustov

V modelu smo pognali simulacije iz treh virov:

- izliv reke Dragonje,
- izliv reke Rižane, v katero se 200 m pred izlivom reke v morje izliva tudi izpust iz KČN Koper, ter
- izliv KČN Piran, ki se skozi podvodnega cevovoda v morje izliva približno 3 milje oz. 4,8 km od obale.

Globina izpusta je v modelu za Dragonjo in Rižano postavljena na 0 m, izpust iz Piranske čistilne naprave pa 5 m pod gladino morja. Lokacije izbranih izpustov so prikazane na Slika 1.

Preglednica 2 pa so navedene geografske koordinate izpustov MP.



Slika 1: Prikaz lokacij izpustov, uporabljenih v modelu

Preglednica 2: Viri in koordinate izpusta MP, uporabljene v modelu

Izpust MP	Koordinate izpusta
Dragonja	13,58; 45,49
Piran	13,55; 45,54
Rijeka	13,74; 45,55

Gostota delcev in morja

V modelu smo za gostoto delcev izbrali gostoto $0,92 \text{ g/cm}^3$ oz. 920 kg/m^3 , t.j. gostota PE. Izbrana gostota sledi Poročilu IzVRS za 2019 - Razvoj metodologij za področje morskega okolja (Kovač Viršek, 2019), saj so pri vzorčenju MP v vodotokih (Rijeka in Dragonja) pri analizi vzorcev večinoma identificirali prav PE delce oz. vlakna. Ti delci zaradi manjše gostote lažje prehajajo skozi KČN, medtem ko težji delci končajo v blatu.

Onesnaževalo (delci MP) je v modelu definirano kot pasivno (inertno), kar pomeni, da ne spreminja lastnosti (volumen, gostota, oblika, kemijska sestava).

V modelu smo privzeli različne gostote morja glede na temperaturo in slanost v obdobju simulacij, zato smo v simulacijah upoštevali različen vzgon, ki je podan kot odstopanje gostote delcev od gostote vode in ga izračunamo z enačbo:

$$F_{vzg} = \frac{\rho_{morja} - \rho_{delcaMP}}{\rho_{morja}}$$

V Preglednici 3 so navedene izračunane gostote morja oz. vzgon, glede na obdobje simulacije.

Preglednica 3: Uporabljeni vzgoni v simulacijah

Smer vetra	Obdobje	Gostota morja [kg/m ³]	Vzgon
Sever (N)	28.1.-4.2.	1032	0,109
Vzhod (E)	17.1.-24.1	1030	0,107
Jug (S)	26.6-3.7.	1025	0,102
Zahod (W)	20.4.-27.4.	1027	0,104

Vzgon je pozitiven, kar pomeni, da imajo delci pozitivno plovnost, saj imajo manjšo gostoto od gostote morja.

Časovni korak modela in trajanje simulacije

Izbran časovni korak v modelu je 60 sekund oz. 1 minuta. Pri izbiri časovnega koraka modela je pomembno, da je ta dovolj kratek, da delec nikoli ne preskoči celice, kar je pogoj za stabilno delovanje modela in pravilne rezultate.

Vsaka simulacija v modelu je trajala 1 teden, torej 168 ur, kar pomeni 10.800 računskih korakov (168 x 60).

Izbrali smo kontinuirani, t.j. stalni izpust delcev iz izvora v vsakem časovnem koraku. Zaradi omejitve modela smo izpusta spuščali po 52 delcev na časovni korak (minuto). Skupno končno število delcev v vsakem enotredenskem računu tako znaša 524.160 delcev.

Ostali vhodni parametri za postavitev modela Nafta3d PTM

Horizontalna prostorska resolucija modela znaša 300 x 300 m. Število celic v modelu znaša 232 v smeri x, 248 v smeri y ter 22 slojev v vertikalni oz. smeri z, pri čemer je 20 slojev aktivnih, zgornji in spodnji sloj pa sta neaktivna oz. fiktivna in služita zgolj za pravilno delovanje modela.

Izbrani vertikalni koeficient turbulentne difuzije znaša $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, horizontalni pa $5 \text{ m}^2/\text{s}$, kar je v skladu z dosedanjimi raziskavami širjenja onesnaževal v Tržaškem zalivu.

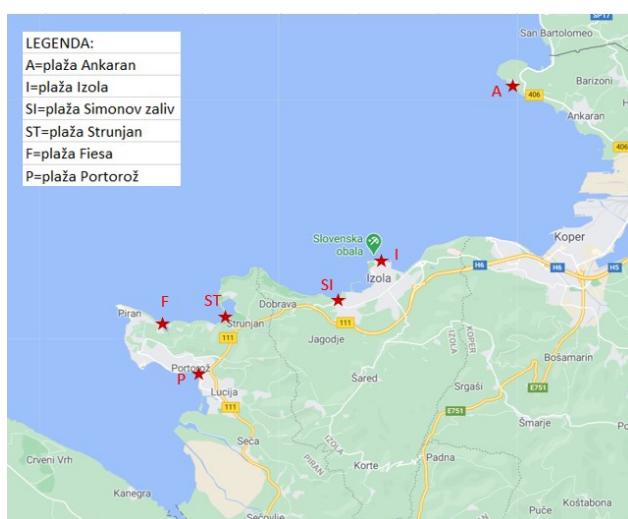
Časovni inkrement med polji u, v in w znaša 24 h, glede na podatke o hitrostnih poljih, ki so bili na razpolago – podatek nam pove, na koliko časa se spreminja hitrostno polje.

Grafični prikaz simulacij s programom Matlab

Po izvedenih simulacijah v programu Nafta3d PTM smo v programu Matlab naredili grafične prikaze oz. slike za posamezne izpuste za posamezen dan (1.-7. dan). Za izrise grafičnih prikazov smo določili zgornji sloj (21. sloj) debeline 0,5 m. Dobili smo 84 slik (trije viri, 4 smeri vetra, 7 dni). Vsaka slika oziroma karta ima podano geografsko dolžino λ in geografsko širino ϕ ter barvno lestvico koncentracij. Grafični rezultati simulacij so prikazani v poglavju 3.1 Rezultati modeliranja MP.

2.2 Vzorčenje mikroplastike

Vzorčili smo na šestih plažah slovenske obale, in sicer plažo v Portorožu, Strunjanu in Ankaranu, ki smo jih izbrali na podlagi rezultatov modela, ter treh referenčnih plažah - Fiesi, Simonovem zalivu in Izoli, ki glede na rezultate modela, niso izpostavljeni proučevanim virom onesnaženja. Na Slika 2: Prikaz lokacij vzorčenih plaž so prikazane lokacije vzorčenih plaž.



Slika 2: Prikaz lokacij vzorčenih plaž

Na vsaki vzorčeni plaži smo predvideli 3 vzdolžne transekte v različni oddaljenosti od morja, in sicer v pasu nizke, srednje in visoke bibavice. Na vsakem transektu smo predvideli 4 podvzorce vzdolž

plaže, ki smo jih v rezultatih združili v skupni vzorec. Na terenu pa smo glede na širino in dolžino plaže prilagodili število transektov oz. podvzorcev. Vzorce smo na terenu vzeli 6. 3. 2021, ko ni bilo kopalcev in večjega števila sprehajalcev, ki bi lahko MP prinašali s kopnega. Na dan vzorčenja je bilo zmerno oblačno, morje mirno. Vzorce smo odvzeli v dopoldanskih urah, v času oseke. V Preglednica 4 so za posamezno plažo prikazani odvzeti vzorci s koordinatami vzorcev in natančnostjo zavedene lokacije. Koordinate so bile določene z aplikacijo MyGPSCoordinates za IOS in Google maps.

Preglednica 4: Prikaz odvzetih vzorcev za posamezno vzorčeno plažo s koordinatami in navedeno natančnostjo lokacije.

Ime plaže	Trajektorija	Merilno mesto	Koordinate vzorcev (WGS-84 degrees)	Natančnost lokacije
Ankaran (A)	T1	A 1.1	45.58688,13.70933	5 m
		A 1.2	45.58712,13.70913	6 m
		A 1.3	45.58735,13.70879	8 m
		A 1.4	45.58766,13.70832	10 m
	T2	A 2.1	45.58688,13.70933	5 m
		A 2.2	45.58712,13.70913	6 m
		A 2.3	45.58735,13.70879	8 m
		A 2.4	45.58766,13.70832	10 m
	T3	A 3.1	45.58688,13.70933	5 m
		A 3.2	45.58712,13.70913	6 m
		A 3.3	45.58735,13.70879	8 m
Strunjan (ST)	T2	ST 2.1	45.52825,13.60346	6 m
		ST 2.2	45.52854,13.60334	5 m
		ST 2.3	45.52881,13.60316	6 m
		ST 2.4	45.52900,13.60295	5 m
	T3	ST 3.1	45.52825,13.60346	6 m
		ST 3.2	45.52854,13.60334	5 m
		ST 3.3	45.52881,13.60316	6 m
		ST 3.4	45.52900,13.60295	5 m
Portorož (P)	T1	P 1.1	45.51250,13.59365	4 m
		P 1.2	45.51279,13.59339	5 m
		P 1.3	45.51305,13.59316	7 m
		P 1.4	45.51312,13.59301	9 m
	T2	P 2.1	45.51250,13.59365	4 m
		P 2.2	45.51279,13.59339	5 m
		P 2.3	45.51305,13.59316	7 m
		P 2.4	45.51312,13.59301	9 m
	T3	P 3.3	45.51305,13.59316	7 m
		P 3.4	45.51312,13.59301	9 m
Fiesa (F)	T1	F 1.1	45.52527,13.58082	5 m
		F 1.2	45.52526,13.58100	5 m
		F 1.3	45.52520,13.58124	13 m
		F 1.4	45.52523,13.58143	6 m
	T2	F 2.1	45.52527,13.58082	5 m
		F 2.2	45.52526,13.58100	5 m

se nadaljuje...

...nadaljevanje Preglednice 4

		F 2.3	45.52520,13.58124	13 m
		F 2.4	45.52523,13.58143	6 m
		T3	F 3.3	45.52520,13.58124
Simonov zaliv (SI)	T1	SI 1.1	45.53216,13.64534	9 m
		SI 1.2	45.53196,13.64498	7 m
		SI 1.3	45.53185,13.64462	7 m
		SI 1.4	45.53189,13.64413	7 m
	T2	SI 2.1	45.53216,13.64534	9 m
		SI 2.2	45.53196,13.64498	7 m
		SI 2.3	45.53185,13.64462	7 m
		SI 2.4	45.53189,13.64413	7 m
	T3	SI 3.1	45.53216,13.64534	9 m
		SI 3.2	45.53196,13.64498	7 m
		SI 3.3	45.53185,13.64462	7 m
Izola (I)	T1	I 1.1	45.54201,13.66019	6 m
		I 1.2	45.54202,13.66032	8 m
		I 1.3	45.54201,13.66041	6 m
	T2	I 2.1	45.54201,13.66019	6 m
		I 2.2	45.54202,13.66032	8 m
		I 2.3	45.54201,13.66041	6 m
		I 2.4	45.54191,13.66071	8 m
	T3	I 3.1	45.54201,13.66019	6 m
		I 3.2	45.54202,13.66032	8 m
		I 3.3	45.54201,13.66041	6 m
		I 3.4	45.54191,13.66071	8 m

Posamezen vzorec smo odvzeli tako, da smo s pomočjo kovinskega obroča oz. cilindra premera 20,5 cm in višine 12,5 cm, določili fiksno površino. Nato smo s kovinsko jedilno žlico odvzeli material znotraj obroča v globini 5 cm in ga prenesli v steklene kozarce prostornine 1 L. Na Slika 3 je prikaz odvzema vzorcev. Za vzorčenje MP in njeno obdelavo v laboratoriju smo uporabili izključno steklene in kovinske predmete ter se s tem izognili kontaminaciji vzorcev.



Slika 3: Prikaz odvzema vzorcev

Zrnavost vzorčenih plaž smo določili s pomočjo slik plaž, pri čemer smo upoštevali klasifikacijo

zemljin (frakcij) po standardu EN ISO 14688-1:2018 (Maček et al., 2018). Na vseh lokacijah je prevladoval gramoz različne zrnavosti, na lokaciji Portorož pa je prevladoval srednjezrnati in debelozrnati pesek. V Preglednica 5 je za posamezno plažo navedena klasifikacija zemljine, pri čemer se pri večini obravnavanih plaž pojavitajo različne zemljine.

Preglednica 5: Klasifikacija zemljin za posamezno vzorčeno plažo

Plaža	Vrsta zemljine (klasifikacija)
Portorož	droben gramoz (fGr) debel pesek (cSa) srednji pesek(mSa)
Ankaran	droben gramoz (fGr) srednji gramoz (mGr) debel gramoz (cGr)
Strunjan	srednji gramoz (mGr) debel gramoz (cGr) kamenje (Co) - v bližini vzorca
Simonov zaliv	srednji gramoz (mGr)
Izola	srednji gramoz (mGr) debel gramoz (cGr) kamenje (Co) - v bližini vzorca
Fiesa	debel pesek (cSa) droben gramoz (fGr) srednji gramoz (mGr)

2.3 Obdelava vzorcev in določanje potencialne mikroplastike

Posamezen odvzet vzorec smo iz steklenih kozarcev pretresli v aluminijaste posode (Slika 4) s pokrovom, ki smo jih predhodno preluknjali, da smo omogočili odvajanje vlage. Vzorce smo sušili na 105°C do konstantne teže. Tehtanje vzorcev pred in po sušenju smo opravili na tehnicni Mettler Toledo, Classic Light, PL1502-S. V Preglednica 6 je za posamezno trajektorijo podana teža vzorca po sušenju.

Preglednica 6: Teža vzorcev po sušenju

TEŽA VZORCEV PO SUŠENJU				
Ime plaže	Trajektorija	Merilno mesto	Teža vzorca [g]	Povprečna teža vzorca [kg]
Ankaran (A)	T1	A 1.1	1023,6	1,007
		A 1.2	1004,6	
		A 1.3	1025,5	
		A 1.4	975,7	
	T2	A 2.1	940,9	0,921
		A 2.2	769,7	
		A 2.3	980,5	
		A 2.4	991	
	T3	A 3.1	1359,9	1,110
		A 3.2	1003,6	
		A 3.3	965,6	

se nadaljuje...

...nadaljevanje Preglednice 6

Strunjan (ST)	T2	ST 2.1	796,7	0,854
		ST 2.2	839,8	
		ST 2.3	868,9	
		ST 2.4	910,8	
	T3	ST 3.1	905,2	0,901
		ST 3.2	894,1	
		ST 3.3	939,8	
		ST 3.4	863,5	
Portorož (P)	T1	P 1.1	964,7	0,957
		P 1.2	1006,3	
		P 1.3	979,2	
		P 1.4	875,8	
	T2	P 2.1	893,8	0,823
		P 2.2	868,1	
		P 2.3	774,6	
		P 2.4	756	
	T3	P 3.3	731,9	0,760
		P 3.4	788,1	
Fiesa (F)	T1	F 1.1	1026,7	0,972
		F 1.2	929,7	
		F 1.3	984,6	
		F 1.4	945,2	
	T2	F 2.1	984,8	0,959
		F 2.2	988,7	
		F 2.3	954,9	
		F 2.4	906,2	
	T3	F 3.3	940,2	0,940
Simonov zaliv (SI)	T1	SI 1.1	839,1	0,914
		SI 1.2	968,6	
		SI 1.3	920,3	
		SI 1.4	927	
	T2	SI 2.1	927,1	0,867
		SI 2.2	857,2	
		SI 2.3	875,2	
		SI 2.4	806,7	
	T3	SI 3.1	909,8	0,894
		SI 3.2	910,1	
		SI 3.3	860,8	
Izola (I)	T1	I 1.1	926	0,928
		I 1.2	928,6	
		I 1.3	930,2	
	T2	I 2.1	919,6	0,921
		I 2.2	894,5	

se nadaljuje...

...nadaljevanje Preglednice 6

		I 2.3	966,6	
		I 2.4	903,3	
T3	I 3.1	990,3		1,026
	I 3.2	1019,1		
	I 3.3	1029,5		
	I 3.4	1063,7		

Pri izolaciji potencialne MP iz vzorcev smo uporabili enako metodo, kot so jo uporabili (Korez et al., 2019).

Potencialno MP smo iz vzorcev izolirali s pomočjo flotacije na podlagi nasičene solne raztopine NaCl, katere gostota znaša 1,2 g/cm³. Nasičeno solno raztopino smo pripravili tako, da smo v 1000 mL steklene čaše natočili 0,6 L destilirane vode in ji dodali 218 g kuhinjske soli (NaCl). Za razapljanje soli smo uporabili magnetno mešalo Rotamix SHP-10, ki omogoča sočasno segrevanje, nato pa smo solno raztopino mešali še s pomočjo mehanskega mešala VELP SCIENTIFICA FC6S Flocculation Tester (Slika 4), dokler nismo dobili nasičene solne raztopine. Gostoto dobljene nasičene solne raztopine smo preverili s pomočjo arerometra (=plavača), t.j. naprava za merjenje gostote kapljevin, ki plava v kapljevinu in z višino nepotopljenega dela kaže njeno gostoto.

Zaradi uporabe kuhinjske soli, ki vsebuje nečistoče, ter rje na mehanskih mešalih, je bilo potrebno dobljeno nasičeno raztopino prefiltrirali s postopkom vakuumsko sesanja tekočine skozi filter, ki je nameščen v Büchnerjevi bučki. Slednja je povezana s cevjo, ki preko črpalke tvori razliko v tlaku na obeh straneh filtra. Za filtracijo smo uporabili filter Sartoriusstedi, Biolab products, Filter Discs (Quant.), Grade 391, dia:90mm, 84 g/m².



Slika 4: Levo – vzorci, pretreseni v aluminijsaste posode pred sušenjem; desno – mehansko mešanje nasičene solne raztopine

Vzorce smo iz alumijastih posod pretresli v steklene čaše, in jih zalili z 1,5-kratno količino prefiltrirane nasičene solne raztopine. Suspenzijo smo s kovinsko žlico 2 min mešali in pokrili z aluminijsasto folijo, da smo preprečili vdor MP iz zraka v vzorec (Slika 5). Vzorce smo nato pustili, da so se delci težji od gostote nasičene solne raztopine posedli na dno. Po štirih urah smo z odrezano stekleno pipeto pobrali vse delce, ki so plavalni na vrhu suspenzije (Slika 5). Ekstrahirane flotirane delce z zajeto solno raztopino smo iztočili iz pipete v steklene kozarce s pokrovom. Nato smo v čaše z vzorcem dotočili prefiltrirano nasičeno solno raztopino in ponovili postopek.



Slika 5: Levo – suspenzija vzorca in nasičene raztopine NaCl; desno – pobiranje flotiranih delcev z odrezano pipeto

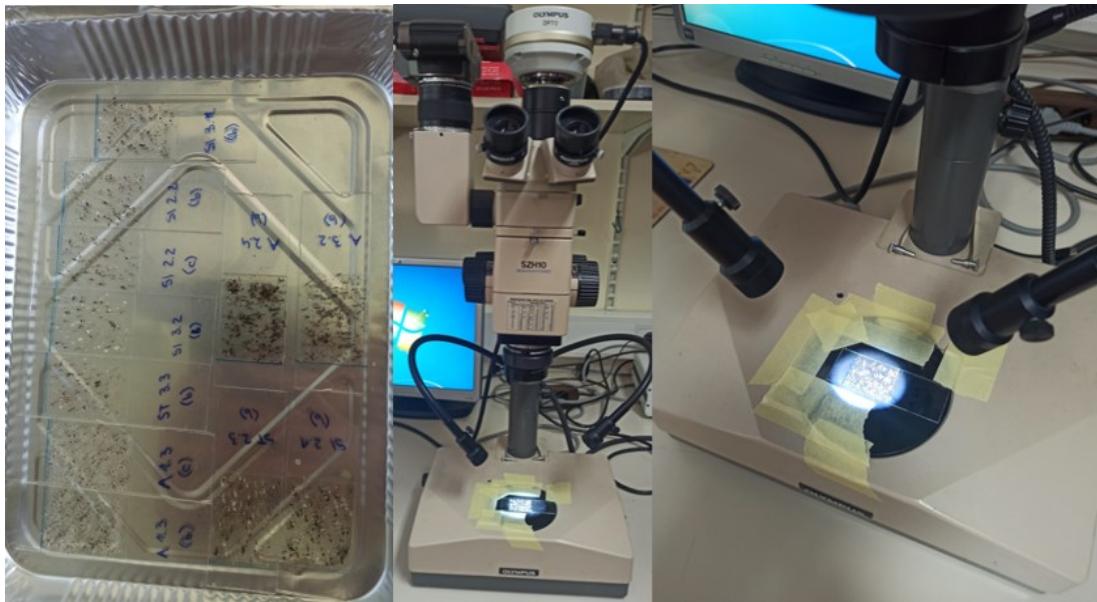
Flotiran del vzorca smo z vakuumsko filtracijo ločili od nasičene raztopine NaCl, pri čemer smo uporabili filtre Macherey-Nagel, MN 619 EH (REF: 438015) in MN 615 EH (REF: 431015). Zadržane delce na filtru smo sprali z destilirano vodo, da na filtru ne bi ostali delci soli iz nasičene raztopine NaCl. Dobljene delce, ki so ostali na filtru smo s pomočjo kovinske pincete položili v petrijevke. Na Slika 6 je prikazana vakuumska filtracija in dobljeni delci na filtru, poleženi v petrijevke.



Slika 6: Levo - vakuumska filtracija pipetiranega dela vzorca; desno - dobljeni delci na filtru, poleženi v petrijevke

Filtre z vzorci smo nato sušili na 60°C (Kambič VS-50 SC) do konstantne teže. Posušene delce smo nato iz filtra presejali čez kovinsko sito, ki je prepustalo delce manjše od 500 µm in jih v čim tanjši plasti pretresli na objektno steklo, na katerega smo predhodno nalepili dvostranski lepilni trak proizvajalca 3M®, ki zdrži temperature do 260°C. Nekatere vzorce smo moralni, zaradi večjega števila materiala, ločiti na podvzorce oz. jih razporedili na več krovnih stekelc (Slika 7, levo).

Vzorce na objektnih steklih smo slikali pod stereo lupo (OLYMPUS DP70, SZH10). Vsak vzorec smo slikali pred in po segrevanju, pri čemer smo objektno steklo postavili na enako mesto. Vzorce smo segrevali do točke tališča MP, na 135°C. Vzorce smo segrevali na steklokeramični plošči znamke SCHOTT CERAN®, Rommelsbacher Top Line 2000. Na Slika 7 je prikazano slikanje vzorca pod uporabljenou stereo lupo.



Slika 7: Levo – prikaz vzorcev na krovnih steklcih; desno – slikanje vzorca pod stereo lupo

Potencialne delce MP smo določili na podlagi predpostavke, da se MP pri segrevanju stali oziroma spremeni barvo in obliko. Pri določevanju oz. iskanju potencialnih delcev MP smo gledali sledeče kriterije:

- po segrevanju je delec postal svetlejši oz. prozoren ali pa izginil (se je stopil oz. zgorel);
- po segrevanju je delec postal bolj okrogel oz. se skrčil;
- v primeru vlaken, se je po segrevanju delec skodral.

Zaradi segrevanja se je lepilo na robovih deloma premaknilo in s tem tudi delci na nekaterih vzorcih, zato smo najprej vsako sliko vzorca po segrevanju s pomočjo programa Adobe Photoshop 2022 raztegnili oziroma skrčili tako, da smo dosegli čim boljše prekrivanje delcev s sliko vzorca pred segrevanjem.

Nato smo v programu Image J (ImageJ bundled with 64-bit Java 8) s funkcijo odštevanja (subtract) na podlagi razlike v slikovnih pikah (pikslih) vzorca pred in po segrevanju dobili delce, ki so se premaknili oziroma spremenili. Tako smo od vzorca pred segrevanjem odšteli vzorec po segrevanju. Rezultat odštevanja svetlejšega objekta od manj svetlega je razlika med njima. Rezultat odštevanja manj svetlega objekta od bolj svetlega pa je nič – torej v rezultatu delec ni več viden.

Namen uporabe programa Image J je bil, da bi si z dobljenimi rezultati slik v programu pomagali pri identifikaciji potencialnih delcev MP. Ker pa so bili v našem primeru delci preveliki in je prišlo do preveč premikov delcev po segrevanju, kljub manipuliraju slike vzorcev v programu Adobe Photoshop. Zato s programom ImageJ nismo dobili želenih rezultatov in smo pri iskanju potencialnih delcev MP morali uporabiti le vizualno metodo identificiranja delcev (primerjava slik pred in po segrevanju).

3 REZULTATI

3.1 Rezultati modeliranja mikroplastike

Za vsakega od treh virov izpusta MP v morje smo izrisali slike za 4 smeri vetra in 7 dni (časovni korak 1 dan) - tako smo dobili 84 slik iz izvedenih simulacij. V nadaljevanju so prikazane izrisane slike simulacij, kjer smo opazili povišane koncentracije delcev. Na vsaki sliki je podana geografska dolžina λ , geografska širina ϕ in (fiktivna) barvna lestvica koncentracij.

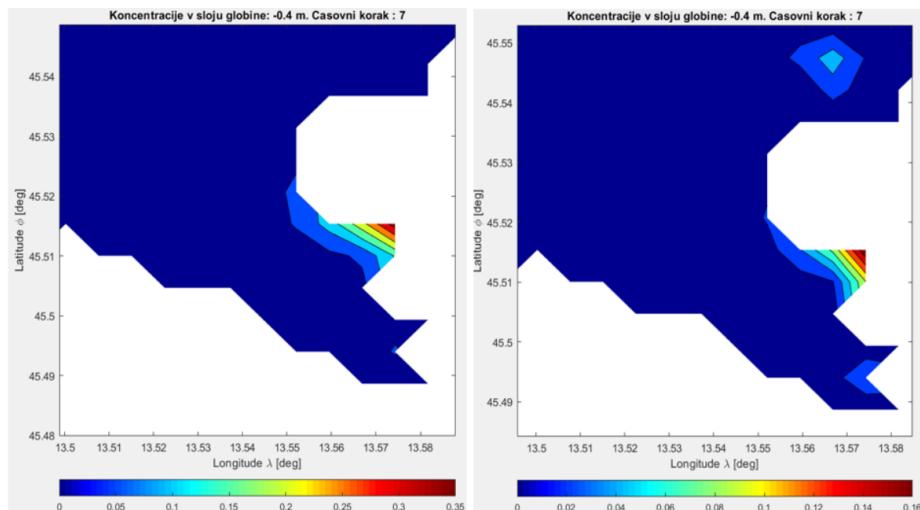
Iz rezultatov narejenih simulacij lahko vidimo, da se ob izbranih hitrostnih poljih MP iz različnih virov koncentriра v različnih delih Tržaškega zaliva.

Simulacije so pokazale razmeroma visoko prostorsko variabilnost širjenja MP. V primeru simulacij iz izliva reke Dragonje in Rižane MP v vseh štirih tipih vremena zadene obalo, v primeru izpusta iz Piranske čistilne naprave pa v nekaterih primerih močnega enakomernega vetra MP ne zadene obale.

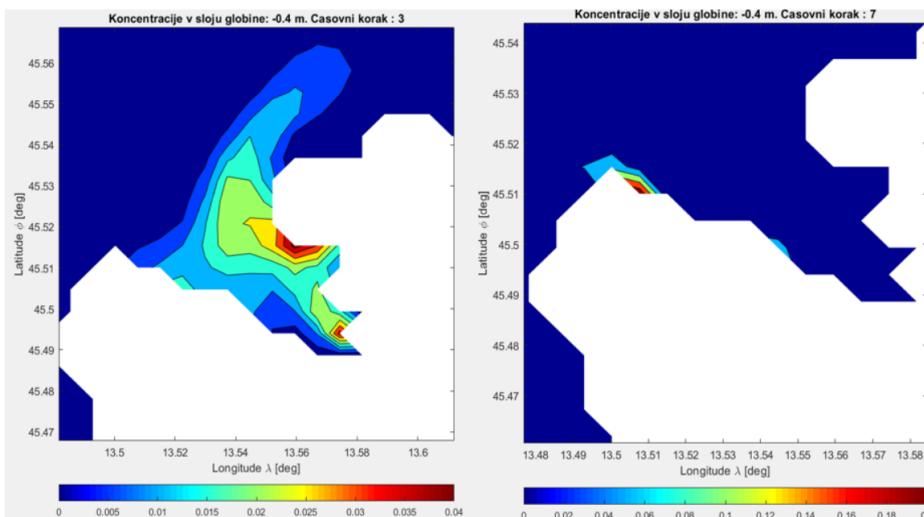
Na slikah Slika 8/Slika 10 so prikazani rezultati porazdelitve MP v primeru simulacije iz izliva reke Dragonje. V primeru vetra iz vzhodnega (DragonjaE) in zahodnega kvartila (DragonjaW) se največja koncentracija MP zbira na Portoroški plaži (Slika 8) - v primeru DragonjaE od drugega do sedmega dneva simulacije, v primeru DragonjaW pa od prvega do sedmega dneva simulacije.

V primeru vetra iz severnega kvartila (DragonjaN) se tretji dan simulacije MP v večji koncentraciji približa Bernardinu, od petega do sedmega dne pa je največja gostota MP na območju Savudrije (hrvaška obala), a do tja pride manjše število delcev, kot se jih približa tretji dan plaži pri Bernardinu (Slika 9).

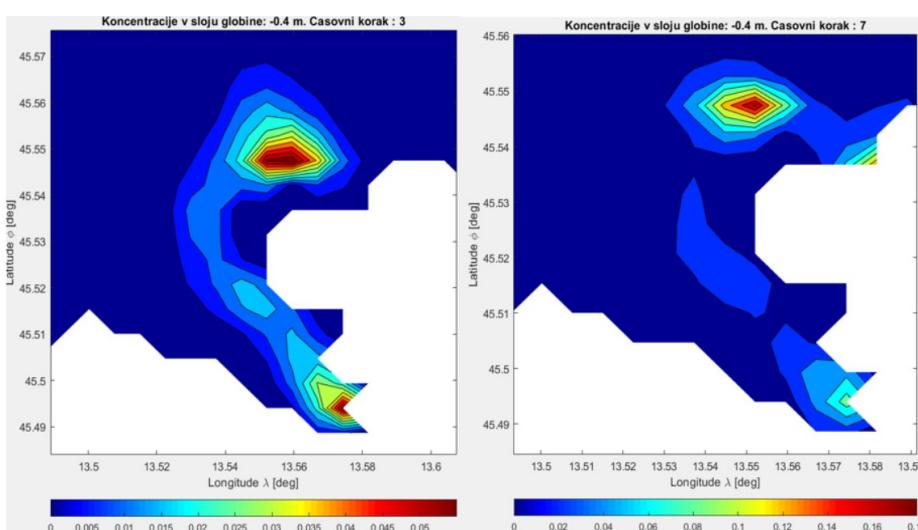
Pri simulaciji z vetrovi iz južnega kvartila (DragonjaS) pa se MP sedmi dan simulacije približa Strunjanu (Slika 10).



Slika 8: Distribucija MP iz izliva reke Dragonje ob vetru iz vzhodnega(DragonjaE, levo) in zahodnega (DragonjaW, desno) kvartila, 7. dan simulacije



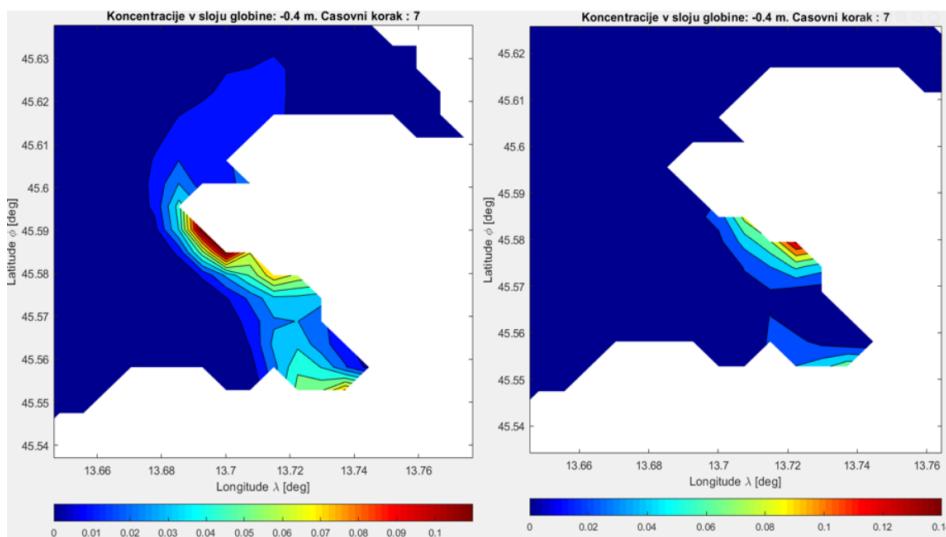
Slika 9: Distribucija MP iz izliva reke Dragonje ob vetru iz severega kvartila (DragonjaN) – 3. (levo) in 7. dan (desno) simulacije



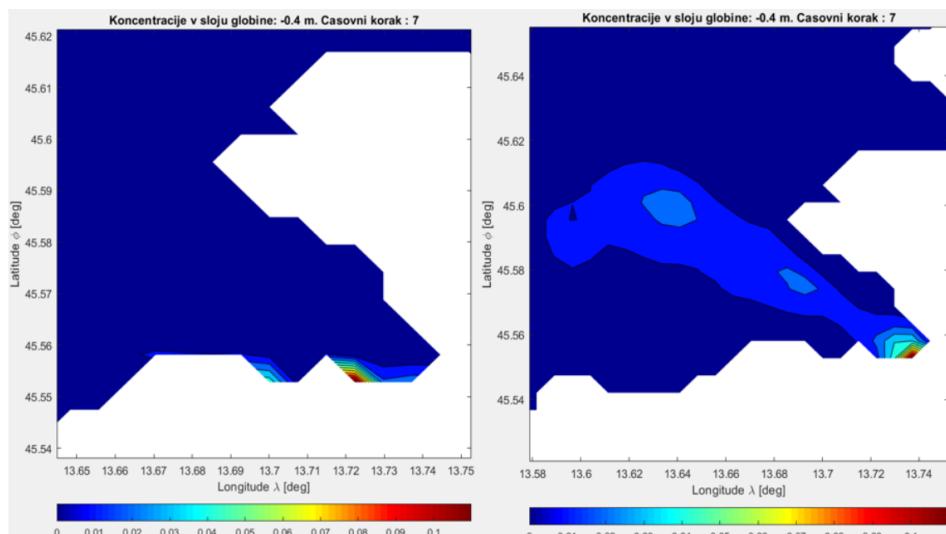
Slika 10: Distribucija MP iz izliva reke Dragonje ob vetru iz južnega kvartila (DragonjaS) – 3. (levo) in 7. dan (desno) simulacije

Na sliki Slika 11 in Slika 12 so prikazani rezultati distribucije MP v primeru simulacije iz izliva reke Rižane. V primeru vetrov iz vzhodnega (RižanaE) in zahodnega kvartila (RižanaW) se največja koncentracija MP zbira na območju Ankarana (Slika 11) – v primeru RižanaE od petega do sedmega dneva simulacije, v primeru RižanaW pa od drugega do sedmega dneva simulacije.

V primeru vetrov iz severega (RižanaN) in južnega (RižanaS) kvartila pa se je MP zadržala na območju izpusta Rižane v morje, t.j. na območju Luke Koper (Slika 12).



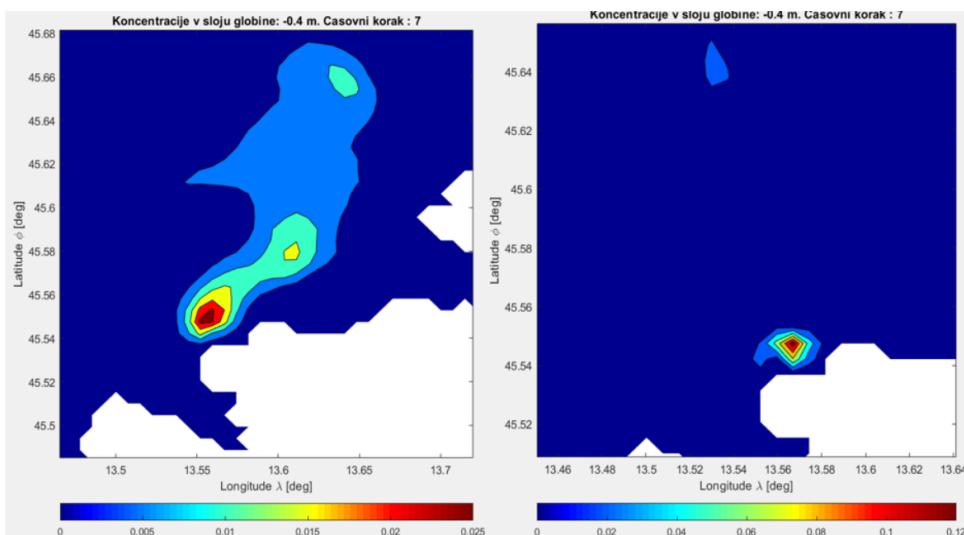
Slika 11: Distribucija MP iz izliva reke Rižane ob vetrovih iz vzhodnega (RižanaE, levo) in zahodnega (RižanaW, desno) kvartila, 7. dan simulacije



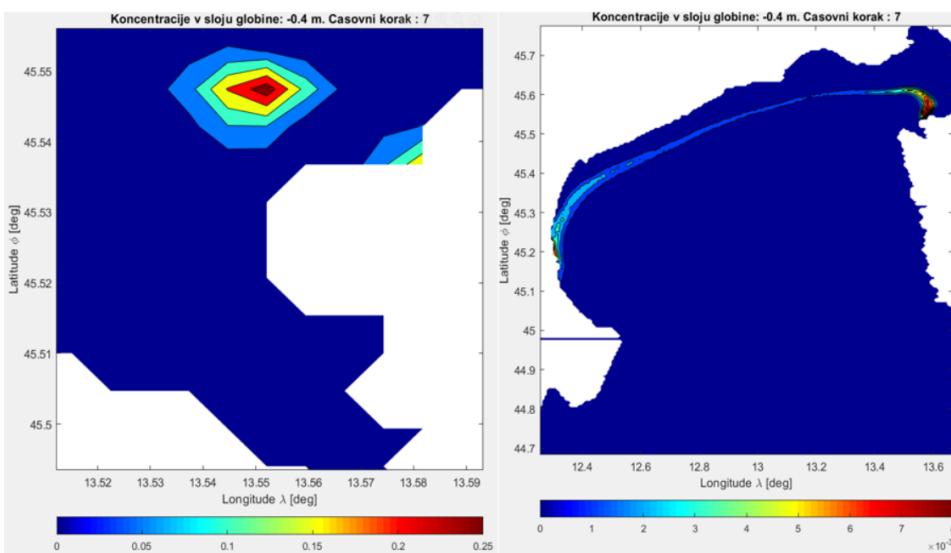
Slika 12: Distribucija MP iz izliva reke Rižane ob vetrovih iz severnega (RižanaN, levo) in južnega (RižanaS, desno) kvartila, 7. dan simulacije

Na sliki Slika 13 in Slika 14 so prikazani rezultati distribucije MP v primeru simulacije izpusta iz Piranske čistilne naprave (ČN).

V primeru vetrov iz vzhodnega (PiranE) in zahodnega (PiranW) kvartila MP v sedmih dneh simulacije ni zadela obale (Slika 13). V primeru vetrov iz južnega (PiranS) in severnega (PiranN) kvartila pa se MP približa obali šele sedmi dan simulacije – PiranS se 7. dan v manjši koncentraciji delcev MP približa Strunjanu (Slika 14), PiranN pa se približa italijanski obali (Slika 14).



Slika 13: Distribucija MP iz izpusta ČN Piran ob vetru iz vzhodnega(PiranE, levo) in zahodnega (PiranW, desno) kvartila, 7. dan simulacije



Slika 14: Distribucija MP iz izpusta ČN Piran ob vetru iz južnega (PiranS, levo) in severnega (PiranN, desno) kvartila, 7. dan simulacije

Rezultati modela so prikazali najbolj izpostavljene plaže za potencialno odlaganje MP iz virov Rižana, Dragonja, KČN Piran. Na podlagi simulacij smo določili tri plaže na slovenski obali, kjer pričakujemo večjo koncentracijo MP. Za vzorčenje smo med vsemi plažami, kjer se je MP, glede na rezultate simulacij približala obali, izbrali tiste, kjer se je MP na istem mestu zadrževala med celotno oz. večino trajanja simulacij.

V Preglednica 7 so prikazane izbrane tri plaže za vzorčenje, kjer se koncentrira MP glede na izvedene simulacije. Za posamezno izbrano plažo vzorčenja so v tabeli prikazani viri MP in dnevi simulacije, ko se MP približa navedeni plaži.

Preglednica 7: Prikaz virov MP in dnevi v simulaciji, ko se MP približa trem izbranim plažam za vzorčenje

Izbrana plaža za vzorčenje MP	Vir MP	Dan simulacije, ko se približa obali (1-7)
Portorož	Dragonja E	2.-7. dan
	Dragonja W	1.-7. dan
Strunjan	Dragonja S	7.dan
	Piran S	7.dan
Ankaran	Rižana E	7.dan
	Rižana W	2.-7.dan

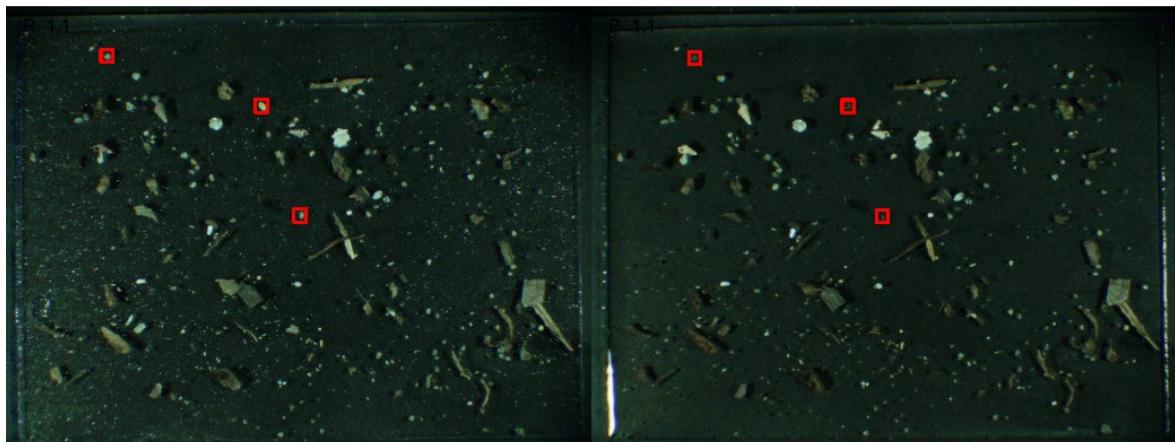
3.2 Rezultati vzorčenja MP

Na podlagi dobljenih rezultatov izvedenih simulacij so bile izbrane tri plaže za vzorčenje MP: portoroška, strunjanska in ankaranska plaža. Da bi ugotovili, ali se na izbranih treh plažah res koncentriira večje število delcev MP, smo izbrali še tri referenčne plaže, kjer smo pričakovali manjše število delcev MP, in sicer: plažo v Fiesi, Simonovem zalivu in Izoli.

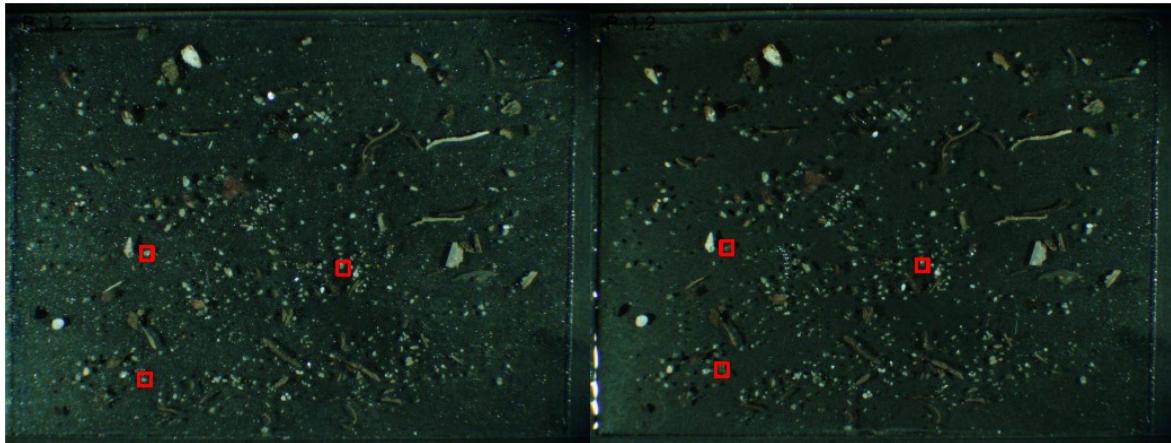
Na slikah Slika 15-Slika 25 je prikazanih nekaj primerov vzorcev najdenih potencialnih delcev MP za vsako vzorčeno plažo. Slednji so označeni z rdečim kvadratkom – na levi strani je slika vzorca pred segrevanjem, na desni pa slika vzorca po segrevanju.

Prvi transekt vzorcev v Ankaranu in nekateri vzorci druge linije v Strunjanu so imeli toliko zdrobljenih školjk, ki so splotirale v nasičeni NaCl, da teh vzorcev, z izbrano metodo, ni bilo možno dobro obdelati in smo jih zato izključili iz analize.

Na sliki Slika 15 in Slika 16 sta prikazana dva vzorca najdenih potencialnih delcev MP na plaži v Portorožu (vzorec 1.1 in 1.2).

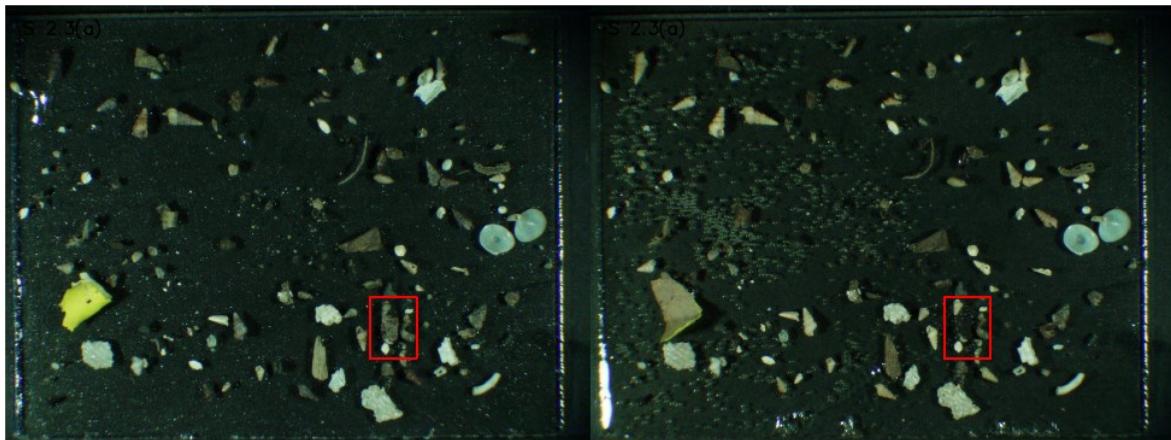


Slika 15: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Portorož, 1.1 – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju

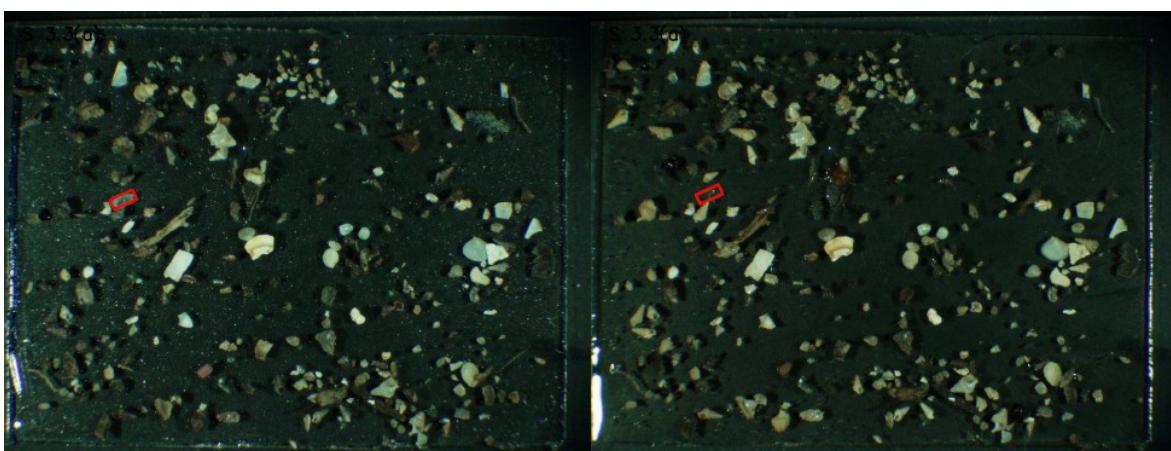


Slika 16: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Portorož, 1.2 – levo pred segreganjem, desno po segreganju

Na sliki Slika 17 in Slika 18 sta prikazana dva vzorca najdenih potencialnih delcev MP na plaži v Strunjanu (vzorec 2.3(a) in 3.3(a)).

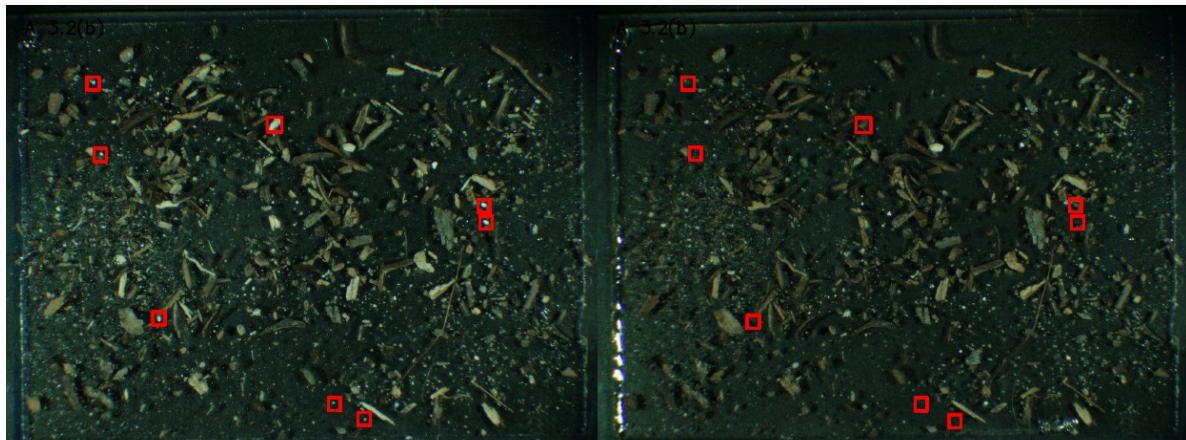


Slika 17: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Strunjan, 2.3 (a) – levo pred segreganjem, desno po segreganju

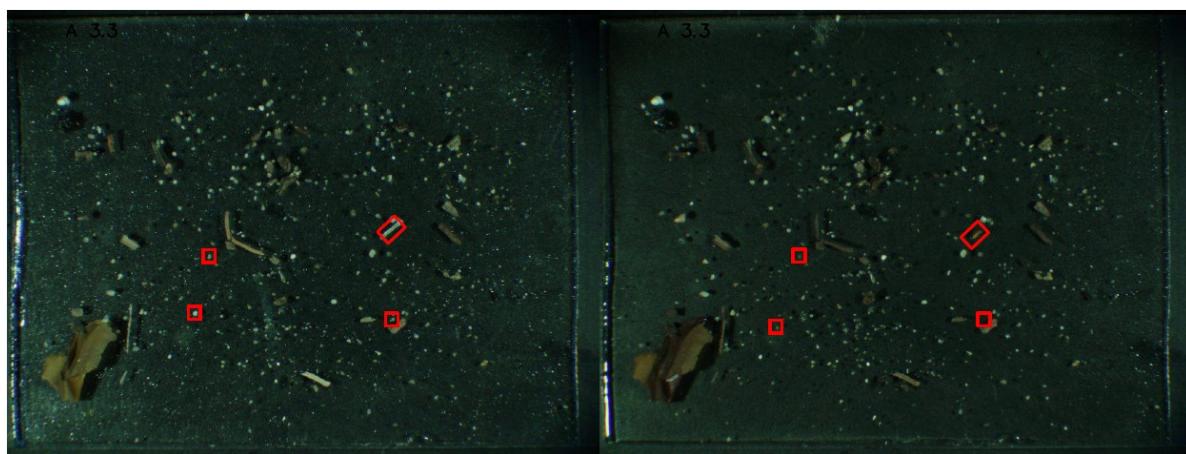


Slika 18: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Strunjan, 3.3 (a) – levo pred segreganjem, desno po segreganju

Na sliki Slika 19 in Slika 20 sta prikazana dva vzorca najdenih potencialnih delcev MP na plaži v Ankaranu (vzorec 3.2(b) in 3.3).



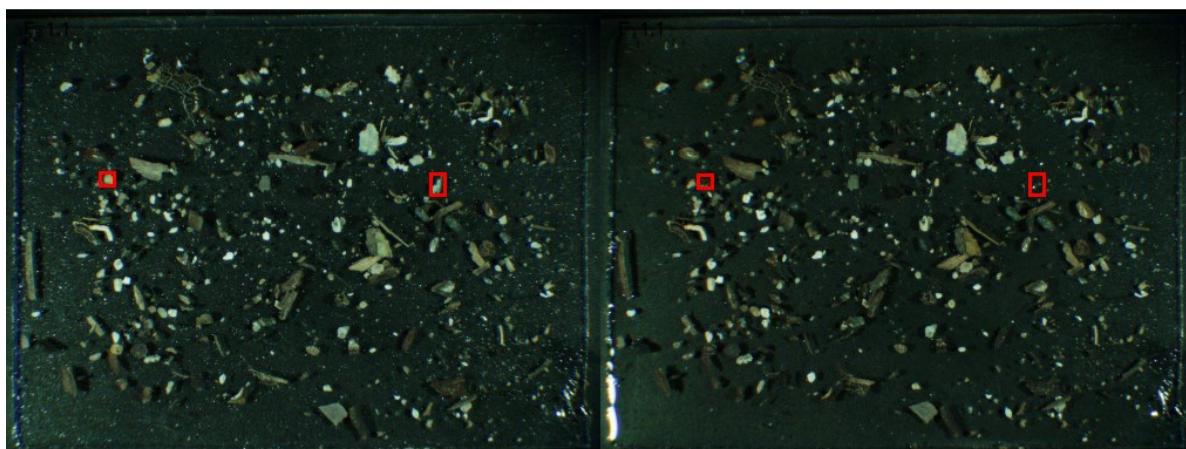
Slika 19: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Ankaran, 3.2 (b) – levo pred segreganjem, desno po segreganju



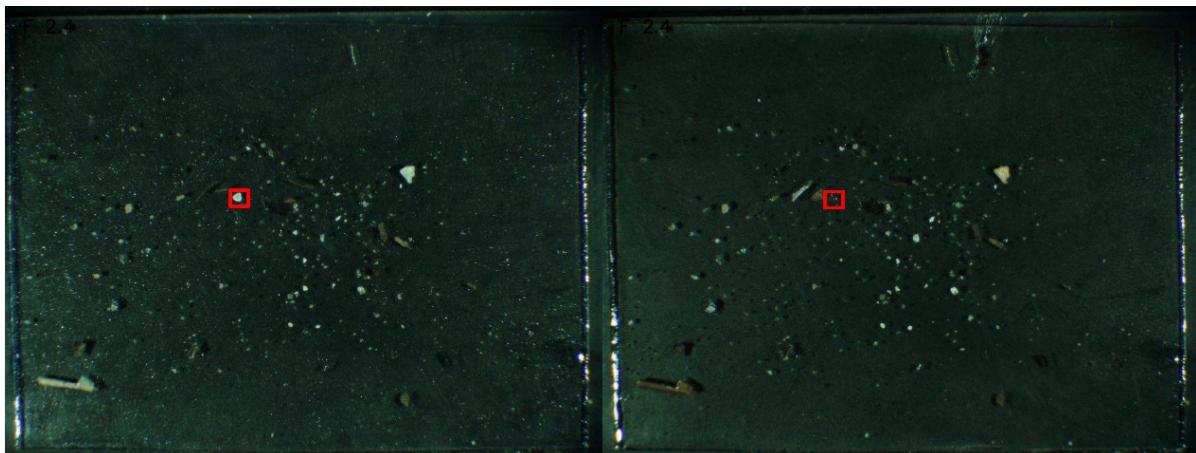
Slika 20: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Ankaran, 3.3 – levo pred segreganjem, desno po segreganju

Na sliki Slika 21 in

Slika 22 sta prikazana dva vzorca najdenih potencialnih delcev MP na plaži v Fiesi (vzorec 1.1 in 2.4).

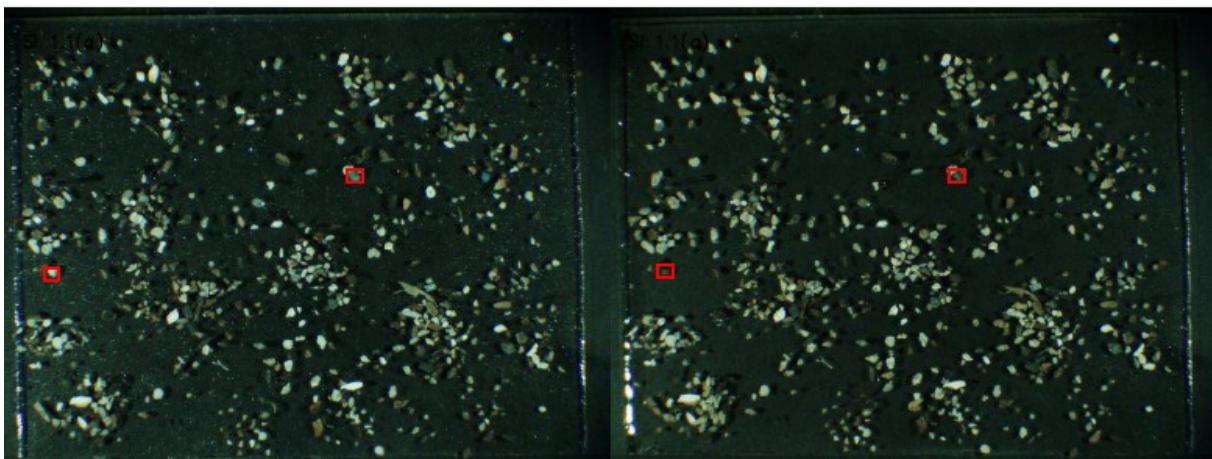


Slika 21: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Fiesa, 1.1 – levo pred segreganjem, desno po segreganju

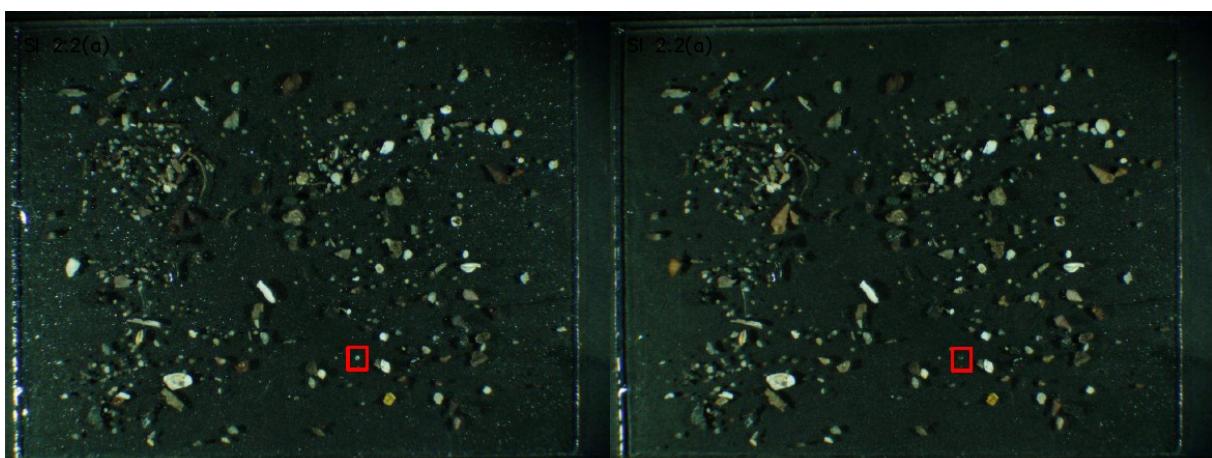


Slika 22: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže Fiesa, 2.4 – levo pred segreganjem, desno po segreganju

Na sliki Slika 23 in Slika 24 sta prikazana dva vzorca najdenih potencialnih delcev MP na plaži v Simonovem zalivu (vzorec 1.1(a) in 2.2(a)).

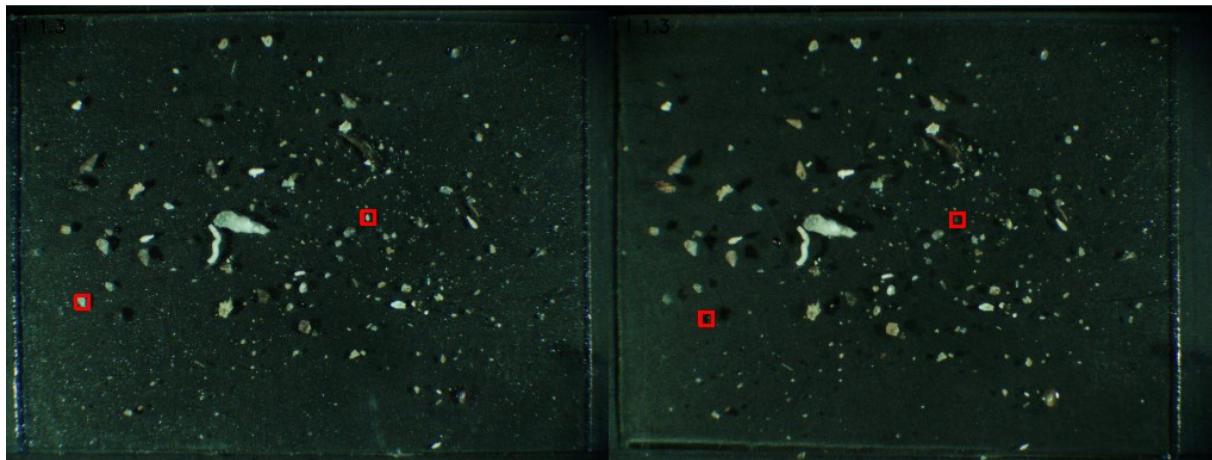


Slika 23: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže v Simonovem zalivu, 1.1(a) – levo pred segreganjem, desno po segreganju



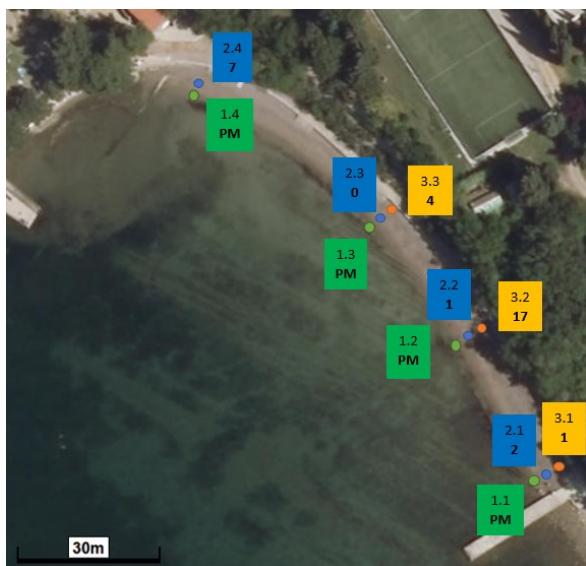
Slika 24: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže v Simonovem zalivu, 2.2(a) – levo pred segreganjem, desno po segreganju

Na sliki Slika 25 je prikazan vzorec, s potencialnima delcema MP na plaži v Izoli (vzorec 1.3).



Slika 25: Prikaz najdene potencialne MP, vzorec iz plaže v Izoli, 1.3 – levo pred segrevanjem, desno po segrevanju

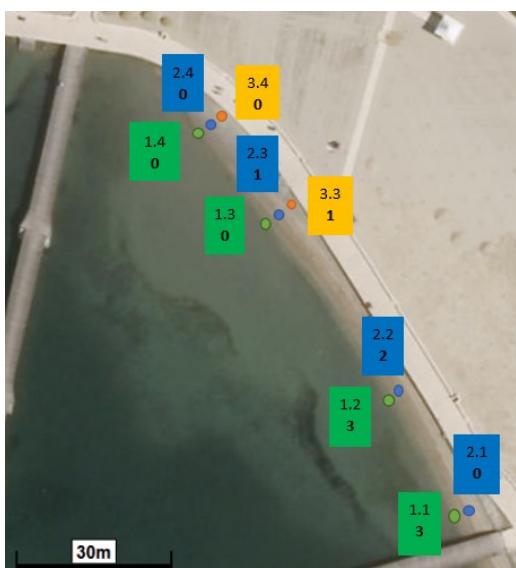
Na slikah Slika 26-Slika 31 so na ortofoto posnetkih vzorčenih plaž za posamezno merilno mesto (zgornja številka v posameznem kvadratku, npr. 2.4) navedeno število najdenih delcev potencialne MP (spodnja številka, npr. 7), pri čemer so vzorci, ki smo jih izločili iz analize, označeni kot PM (t.j. preveč flotiranega materiala). Zeleni kvadratki predstavljajo vzorce iz transekta, ki je v pasu nizke bibavice, modri kvadratki iz transekta srednje bibavice in rumeni kvadratki iz transekta visoke bibavice.



Slika 26: Prikaz števila najdenih delcev MP za posamezno vzorčno mesto, plaža Ankaran - zgornja številka v kvadratku predstavlja številko vzorca, spodnja številka pa število delcev MP; delci označeni z PM, so bili izločeni iz analize zaradi preveč flotiranega materiala



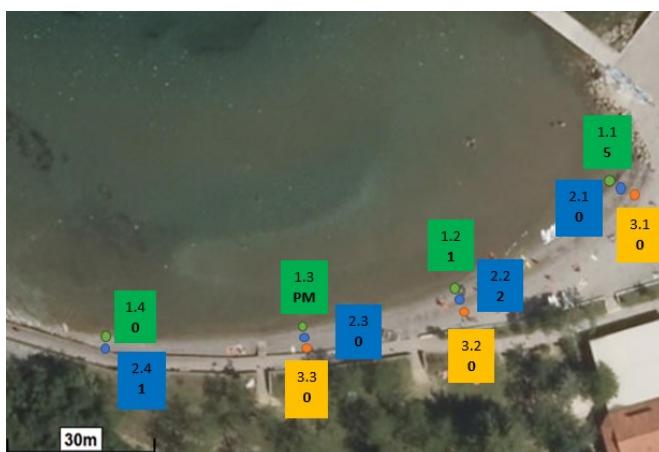
Slika 27: Prikaz števila najdenih delcev MP za posamezno vzorčno mesto, plaža Strunjan - zgornja številka v kvadratku predstavlja številko vzorca, spodnja številka pa število delcev MP; delci označeni z PM, so bili izločeni iz analize zaradi preveč flotiranega materiala



Slika 28: Prikaz števila najdenih delcev MP za posamezno vzorčno mesto, plaža Portorož - zgornja številka v kvadratku predstavlja številko vzorca, spodnja številka pa število delcev MP



Slika 29: Prikaz števila najdenih delcev MP za posamezno vzorčno mesto, plaža Fiesa (referenčna plaža) - zgornja številka v kvadratku predstavlja številko vzorca, spodnja številka pa število delcev MP



Slika 30: Prikaz števila najdenih delcev MP za posamezno vzorčno mesto, plaža Simonov zaliv (referenčna plaža) - zgornja številka v kvadratku predstavlja številko vzorca, spodnja številka pa število delcev MP



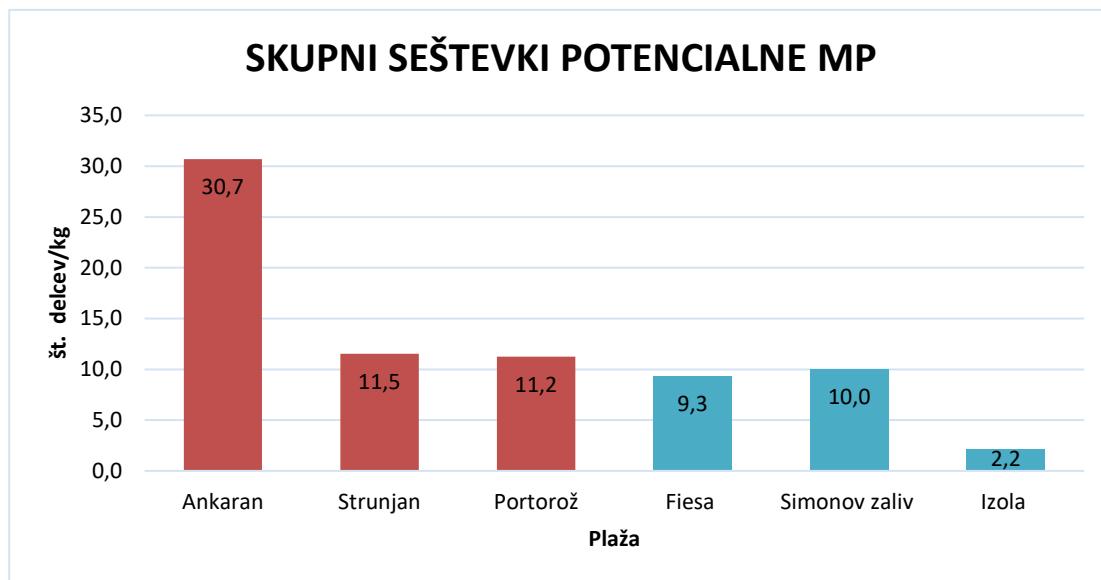
Slika 31: Prikaz števila najdenih delcev MP za posamezno vzorčno mesto, plaža Izola (referenčna plaža) - zgornja številka v kvadratku predstavlja številko vzorca, spodnja številka pa število delcev MP

Preglednica 8 prikazuje seštevek potencialnih delcev MP po transektih in skupni seštevek potencialnih delcev MP za posamezno vzorčeno plažo. Za vsako plažo je v preglednici tudi navedeno, koliko vzorcev je bilo izločenih iz analize.

Preglednica 8: Seštevek potencialnih delcev MP po transektih in skupni seštevek potencialne MP za posamezno vzorčeno plažo

Plaža	SKUPNI SEŠTEVKI POTENCIALNE MP			št. delcev	št. delcev/kg	Št. izločenih vzorcev
	Transekta 1	Transekta 2	Transekta 3			
Ankaran	PM	10	22	32	30,7	4
Strunjan	/	7	3	10	11,5	1
Portorož	6	3	1	10	11,2	0
Fiesa (ref.plaža)	7	2	0	9	9,3	0
Simonov zaliv (ref.plaža)	6	3	0	9	10,0	1
Izola (ref.plaža)	2	0	0	2	2,2	0

Grafikon 1 prikazuje skupne seštevke potencialne MP za posamezno vzorčeno plažo, pri čemer so referenčne plaže so v modri barvi.



Grafikon 1: Skupni seštevki potencialne MP za posamezno vzorčeno plažo

Iz dobljenih rezultatov je razvidno, da je bilo na plaži v Ankaranu, Portorožu in Strunjanu identificiranih več delcev potencialne MP, kot pri vzorčenih referenčnih plažah. Največ delcev potencialne MP smo identificirali na plaži v Ankaranu, najmanj pa na plaži v Izoli. Povprečno število potencialnih delcev MP na izpostavljenih plažah znaša 17,3 delcev oz. 17,8 delcev potencialne MP/kg, medtem ko povprečno število potencialnih delcev MP na referenčnih plažah znaša 6,7 delcev oz. 7,2 delcev potencialne MP/kg.

Iz dobljenih rezultatov lahko tudi razberemo, da je bilo, v primeru plaže v Portorožu, Fiesi, Simonovem zalivu in Izoli največ delcev potencialne MP najdenih v liniji prvega transekta, t.j. pas nizke bibavice. Na plaži v Strunjanu smo identificirali največ delcev potencialne MP iz drugega (srednji pas bibavice) transekta, saj vzorcev iz prvega transekta nismo mogli vzeti. Na plaži v Ankaranu smo največ delcev potencialne MP identificirali v liniji tretjega transekta (visok pas bibavice), pri čemer smo vzorce iz prvega transekta izločili iz analize, saj so ti vzorci vsebovali preveč delcev.

Modeliranje MP

Z modelskimi simulacijami smo ugotovili, kam iz izbranih virov v izbranih vetrovnih razmerah potujejo delci onesnažila (MP). V vetrovnih razmerah ima na gibanje plavajočih delcev, v našem primeru MP, ki plava v površinskem sloju, veter največji vpliv. Prav zaradi vpliva vetra je izbira 3D modela dala bolj zanesljive rezultate kot bi jih z 2D modelom, saj je v 2D simulacijah vpliv vetra na zgornje plasti morja popačen. Verjetnost za stik MP z obalo je na območjih, ki so jih je pokazale simulacije, večja kot drugod, saj smo obravnavali vremenske situacije, ki se ob obali dokaj verjetno pojavljajo in tudi ponavljajo.

V primeru severne smeri vetra je tako stalnost vetra (0,99) kot tudi jakost vetra največja (15,5 m/s). Sledi ji zahodni veter, ki ima stalnost vetra (0,8), a za 2,8-krat manjšo jakost vetra (5,6 m/s). Najmanj stalen veter pa imata vzhodni in južni veter (0,37), pri čemer je tudi jakost vetra najmanjša (2,6 in 2,7 m/s).

V simulacijah vzhodnih vetrov (E) je povprečna smer vetra 134° , torej prevladuje JV veter (jugo). MP v primeru DragonjaE nese proti zahodu in nato proti severu do Portoroža, ki ga doseže 2. dan simulacije. V primeru PiranE večina MP ostane v bližini iztoka, del MP pa se razširi proti severu in rahlo proti zahodu, pri čemer ne zadene obale. Pri simulaciji RizanaE se prve 3 dni MP v večji koncentraciji zadržuje v bližini iztoka, nato pa delce MP odnese tudi proti zahodu in severu, 7. dan simulacije pa MP v večji koncentraciji prinese do Debelega rtiča (Ankaran). Zaradi orografskih razmer je v Koprskem zalivu smer pihanja juga praktično iz vzhodne smeri.

V simulacijah severnih vetrov (N) je povprečna smer vetra 20° , torej prevladuje SV in S veter (burja, tramontana). V primeru DragonjaN MP najprej nese proti severu do Bernardina (v večji koncentraciji ga doseže 3. dan simulacije), nato pa se v večji koncentraciji širi proti severu stran od obale, del pa proti jugu do hrvaške obale (4.-7. dan simulacije). V primeru PiranN večina MP prve 3. dni simulacije ostane v bližini iztoka, nato pa MP nese najprej rahlo proti severu, nato pa daleč proti vzhodu in južno proti italijanski obali (pod Benetkami, oddaljenost cca. 106 km zračne razdalje), kjer obalo doseže 7. dan simulacije. Simulacija RizanaE od 2. dne najprej nese MP proti zahodu in je v večji koncentraciji do 7. dne v Luki Koper. Del MP (v manjši koncentraciji) pa nese v smeri SZ tudi na odprto morje. Zaradi orografskih razmer piha tudi burja v Koprskem zalivu praktično iz vzhodne smeri.

Razlog za dolgo prepotovano razdaljo v primeru PiranN so vremenske razmere leta 2012, ki so se zgodile med koncem januarja in sredino februarja. V tem času je bila namreč orkanska burja, ki je vodno maso in posledično tudi delce MP odnesla precej dlje kot običajno. Ob obali ni bilo večjih razlik v smeri in hitrosti tokov, na odprttem pa so bile hitrosti tokov nekajkrat večje kot običajno. Tako bi MP ob stalnem vetru tudi v manj ekstremnih vetrovnih razmerah nosilo proti italijanski obali, a bi do tja potrebovala približno trikrat daljši čas, v katerem pa bi se smer vetra verjetno spremenila.

V simulacijah južnih vetrov (S) je povprečna smer vetra 224° , torej prevladuje JZ veter (garbin). MP v primeru DragonjaS nese zahodno in proti jugu, pri čemer se od 3.-7. dne večino MP zbira na odprttem morju, 7. dan pa se del MP koncentrirja pred Strunjanom. V primeru PiranS večina MP vse dni simulacije ostaja blizu iztoka, del MP pa nosi JV do Strunjana, kjer zadene obalo 7. dan simulacije. Pri simulaciji RizanaS se MP v večji koncentraciji vseh 7. dni zadržuje v bližini izliva v Luki Koper, manjši del MP pa nese SZ proti odprtemu morju.

V simulacijah zahodnih vetrov (W) je povprečna smer vetra 262° , torej prevladuje Z in SZ veter (ponent, maestral). V primeru DragonjaW že 1. dan simulacije nese MP proti vzhodu in nato proti severu, kjer se večji del MP zadržuje pri Portorožu (1.-7. dneva simulacije). V primeru PiranW večina MP ostaja v bližini iztoka, 3. in 4. dan simulacije pa del MP nese severno na odprto morje, kjer se MP od 5. dneva naprej porazgubi. V simulaciji RizanaW od 2. dneva naprej MP nosi proti vzhodu in severno in je v večji koncentraciji do 7. dne pri Ankaranu – gre za poletno situacijo z maestralom.

Z dobljenimi rezultati smo potrdili hipotezo 1, da lahko z modelom ocenimo, na katerih delih obale bodo koncentracije MP višje, da je torej višja verjetnost, da bo, ob izbranih tokovih, na teh plažah več

MP.

Kljub temu pa dobljenih rezultatov ne moremo posplošiti za vse razmere in za vsa leta. Dobljeni rezultati kažejo le, kam MP v 7 dneh potuje v izbranih vetrovnih razmerah za leto 2012. Izbrali smo maksimalne vrednosti vetrov po kvartilih, z upoštevanjem največje možne stalnosti vetra. V kolikor bi izbrali vetrovne razmere z manjšo stalnostjo in jakostjo, bi veter imel manjši vpliv, kot ga je imel v našem primeru. Vremenske situacije si tekom leta sledijo nepredvidljivo, pri čemer je včasih vztrajnostni vpliv gibanja vode (tokov) tak, da se zaradi (kratkotrajnega) vetra pojavljajo situacije, ki nimajo nič skupnega s tipičnimi ekstremnimi vetrnimi situacijami iz leta 2012.

Opravljeni simulaciji imajo tudi druge omejitve oziroma poenostavitev. MP smo vzeli kot inerten delec – v postavljenem modelu nismo upoštevali npr. razgradnje MP zaradi sončnega sevanja in drugih vplivov, zaužitje MP s strani vodnih organizmov, spajanje z drugimi delci (npr. bakterij, ki naredijo biofilm, kar lahko vpliva na gostoto), sedimentacijo, a v enotedenskem obdobju trajanja to ne vpliva na koncentracijo MP. Poleg tega smo izbrali večje število izpuščenih delcev, kot kažejo narejene raziskave o izpustih MP prek vodotokov in iz izpustov KČN, saj je bil namen simulacij ugotoviti, kam MP iz izbranih virov v izbranih vetrovnih razmerah nese in ne, kakšne so dejanske koncentracije. Prav tako smo izbrali enake koncentracije izpuščene MP za vse tri vire izpustov. Prav tako so imeli vsi delci enako gostoto – z izbiro drugačne gostote MP bi verjetno dobili drugačne rezultate. Poleg tega bi bila MP z večjo gostoto, zaradi manjšega vzgona, v nižjih plasteh in bi bil vpliv vetra manjši.

V simulacijah smo določili 3 vire, ki so vplivali na pojav MP na obalah. Za boljše razumevanje onesnaženja obal z MP iz morja bi morali upoštevati tudi vse ostale morebitne vire, ki prav tako nosijo MP do obal.

Vzorčenje in analiza MP

MP smo vzorčili na šestih plažah – 3 od teh (Ankaran, Strunjan in Portorož) smo izbrali na podlagi rezultatov narejenih simulacij, 3 pa smo izbrali kot referenčne plaže (Fiesa, Simonov zaliv in Izola). MP smo iz vzorcev izolirali s pomočjo flotacije na podlagi razlike gostote med MP in nasičeno solno raztopino NaCl, potencialno MP pa smo identificirali z robustno metodo taljenja MP, ki omogoča hitro detekcijo MP in je cenovno dostopna. Izbrana metoda taljenja MP omogoča hiter pregled situacije na nekem izbranem območju, s čemer smo tudi potrdili hipotezo 2.

Kljub temu, da smo z metodo identificirali potencialno MP v vzorcih, sistema ne moremo validirati, saj gre za premajhen vzorec. Poleg tega tudi sama metoda ni validirana. Vsak matriks ima namreč svoje značilnosti, zato bi bilo potrebno metodo prilagoditi glede na posamezen matriks. Tako ima npr. prvi transekt v Ankaranu toliko zdrobljenih školjk, ki so splavale v nasičeni NaCl, da z vizualno detekcijo ni bilo možno obdelati vzorcev.

Povprečno število potencialnih delcev MP na vzorčenih plažah znaša 12,5 delcev potencialne MP/kg, pri čemer povprečno število potencialnih delcev MP na izpostavljenih plažah znaša 17,8 delcev potencialne MP/kg, medtem ko povprečno število potencialnih delcev MP na referenčnih plažah znaša 7,2 delcev potencialne MP/kg.

Vzorčenja MP na slovenski obali so bila opravljena tudi v sklopu drugih študij, ki so bile predstavljene v poglavju 1.4. Korez et al. (2019) so podali poprečno vrednost potencialne MP vseh devetih vzorčenih lokacij (Seča, Portorož, Bele skale, Simonov zaliv, Izola, Koper, Ankaran, Debela rtič in Jadranska) $7,2 \pm 1,9$ delcev/kg (marec) oz. $10,9 \pm 6,0$ delcev/kg (avgust), kar je v rangu z rezultati našega vzorčenja. Vrednost dobljenega povprečja pa bi bilo v študiji (Korez et al., 2019) znatno nižje, če bi računali povprečje plaž, ki so skupne našim vzorčenim plažam, saj jim je povprečje najdene potencialne MP izrazito dvignilo vzorčno mesto Seča, kjer so marca identificirali 44,6 delcev/kg, avgusta pa kar 82,1 delcev/kg, medtem ko so na ostalih plažah našli veliko manj MP – največ so jo našli v Portorožu (približno 7 delcev/kg), na ostalih plažah pa manj kot 5 delcev/kg. Od najdenih potencialnih delcev MP je bilo s spektrometrijo potrjenih 11,5% delcev (Korez et al., 2019); 88,5 delcev je bilo lažno pozitivnih.

Laglbauer et al. (2014) pa so podali poprečno vrednost potencialne MP šestih vzorčenih lokacij (Seča, Portorož, Bele skale, Simonov zaliv, Debela rtič in Jadranska) 178 delcev MP/kg, kar je 14-krat več,

kot smo izmerili v sklopu našega vzorčenja. Razlogov za tako veliko razliko v rezultatih je lahko več, med drugim tudi variacije gostote na majhnih prostorskih lestvicah znotraj lokacij vzorčenja, variacije v sedimentnih razmerah, upad stanja onesnaženosti slovenskih plaž od leta 2012 do 2017, ko so vzorčenja na enakih plažah opravili tudi Korez et al. (2019) in vpliv metodoloških variacij na oceno MP. Poleg tega smo, v primerjavi s študijo, ki so jo izvedli Korez et al. (2019), tako v naši študiji kot študiji, ki so jo izvedli Laglbauer et al. (2014), vzorce identificirali le mikroskopsko, brez ustreznih spektroskopske analize polimerov.

Največ delcev potencialne MP smo identificirali na plaži Ankaran (30,7 delcev potencialne MP/kg), pri čemer bi bilo, v primeru analize vseh vzorcev, število potencialnih delcev MP verjetno še večje. Število delcev MP je znatno višje, kot so jih dobili Korez et al. (2019), ki so v Ankaranu marca identificirali le 2 delca MP/kg, avgusta pa nobenega.

V Strunjanu in Portorožu smo našli 7-krat manj delcev kot v Ankaranu – v Strunjanu smo identificirali 11,5 delcev potencialne MP/kg, pri čemer smo vzorce vzeli le iz 2 transektov, v Portorožu pa 11,2 delcev potencialne MP/kg. Korez et al. (2019) so v Portorožu marca identificirali 7 delcev MP/kg, avgusta pa nobenega.

V Simonovem zalivu smo identificirali 9,3 delcev potencialne MP/kg, v primerjavi z Korez, Gutow and Saborowski (2019), ki so marca identificirali približno 1 delec MP/kg, avgusta pa približno 4,5 delcev MP/kg.

V Fiesi smo identificirali 9,3 delcev potencialne MP/kg.

Najmanj delcev potencialne MP smo našli na plaži Izola, kjer smo le v vzorcu I1.3 našli potencialno MP (2,2 delcev potencialne MP/kg). Tudi (Korez et al. (2019) so v Izoli identificirali malo MP - marca približno 0,5 delca MP/kg, avgusta pa približno 3 delce MP/kg.

Z opravljenimi vzorčenji smo tudi ugotovili, da na plaži Ankaran z oddaljenostjo od morja število delcev MP narašča, medtem ko smo pri ostalih plažah opazili obraten trend, kjer smo največ delcev MP identificirali v prvem transektu. Slednji rezultati se razlikujejo od tistih, ki jih je podal IzVRS v sklopu vzorčenja obal (Kovač Viršek, 2019), kjer z oddaljenostjo od morja število mikroodpadkov narašča, a razlika v številu najdenih delcev MP po obalnih linijah posameznih vzorčnih mest ni bila statistično značilna.

Z dobljenimi rezultati vzorčenj ne moremo opredeliti, kako zrnavost plaž vpliva na količino MP. Predhodne študije kažejo na to, da granulacija plaže vpliva na sposobnost zadrževanja MP – tako naj bi se na finem materialu (pesek) zadržalo manj MP, saj slednja zdrsne oziroma se ne more zadržati v matrici, prav tako se delci težko zadržijo v primeru velikih skal. Da bi ugotovili povezavo med zrnavostjo obravnavanih plaž in količino MP, bi za vsako plažo morali izvesti več vzorčenj, npr. pred in po ekstremnem vetrovnem dogodku.

Na podlagi rezultatov modela, s katerim smo predvideli plaže, ki naj bi bile najbolj izpostavljene nanosu MP iz izbranih virov, in rezultatov vzorčenj izpostavljenih in referenčnih plaž, smo potrdili hipotezo 3, da je na plažah, kjer je model pokazal povečano koncentracijo MP, tudi v praksi več MP. Kjub temu pa iz dobljene povezave med modelom in rezultati vzorčenja ne moremo zaključiti, da so samo izbrani trije viri izpusta MP v morje odgovorni za najdene potencialne delce MP. MP je lahko na vzorčene plaže prineslo tudi iz drugih virov, ki jih v okviru naloge nismo upoštevali. Poleg ostalih virov MP, ki MP odlagajo na obalo prek morja, se lahko delci MP prenesejo tudi iz kopnega.

Vzorčenje smo zato opravili marca, ko ni bilo veliko plavalcev in sprehajalcev, ki bi MP prinašali s kopnega. MP se prenaša tudi z vetrom in se odlaga v tla in morje, a so ti delci manjši (t.i. nanoplastika) in jih z našo metodo detekcije večinoma ne zasledimo, zato neupoštevanje le-teh ni bistveno vplivalo na meritve.

Da bi najdeno potencialno MP lahko potrdili, bi morali opraviti še nadaljnje kemijske analize (npr. FTIR). Predvidevamo, da bi bilo dejansko število delcev MP manjše od vizualno identificiranih delcev, kot se je izkazalo tudi v študiji, ki so jo izvedli Korez et al. (2019).

4 ZAKLJUČEK

MP predstavlja vedno večji okoljski problem, tako v Sloveniji kot tudi globalno, zato je izredno pomembno razumevanje, kje se MP odlaga na morskih obalah v povezavi z vetrnimi in tokovnimi razmerami. MP predstavlja grožnjo tako za morsko okolje in organizme, kot tudi ostale organizme, ki lahko zaužijejo MP, posredno ali direktno. Na podlagi rezultatov modela in z rezultati vzorčenj smo ugotovili, da so plaže, kamor v izvedenih simulacijah tokovi nosijo MP iz izbranih virov, res bolj onesnažene z MP od referenčnih plaž. V prihodnosti bi bilo smiselno opraviti več simulacij, v različnih pogojih, kot na primer: simulacije za različne vetrovne razmere, simulacije z daljšim trajanjem, upoštevanje vertikalnega mešanja MP v vodnem stolpcu, upoštevanje neinertnosti MP in sedimentacije in upoštevanje morebitne resuspenzije MP iz sedimenta.

Prav tako bi lahko v nadaljnjih raziskavah vzorčenje obravnavanih plaž ponovili v drugem letnem času in opravili tudi kemijske analize vzorcev. Globalno pa bi bilo potrebno standardizirati postopek vzorčenja MP, izolacije MP iz vzorca in identifikacije MP, saj bi bili tako rezultati vzorčenj MP primerljivi.

VIRI

- Adomat, Y., Grischek, T. 2021. Sampling and processing methods of microplastics in river sediments - A review. *Science of The Total Environment* 758, 143691.
- Andrade, A.L. 2011. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 2011 (1596–1605).
- Araujo, C.F., Nolasco, M.M., Ribeiro, A.M.P., Ribeiro-Claro, P.J.A. 2018. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. *Water Res.* (426–440).
- Ballent, A., Pando, S., Purser, A., Juliano, M.F., Thomsen, L. 2013. Modelled transport of benthic marine microplastic pollution in the Nazaré Canyon. *Biogeosciences* 2013 (7957–7970).
- Ballent, A., Purser, A., de Jesus Mendes, P., Pando, S., Thomsen, L. 2012. Physical transport properties of marine microplastic pollution. *Biogeosci. Discuss* 2012.
- Blair, R., Waldron, S., Gauchotte-Lindsay, C. 2019. Average daily flow of microplastics through a tertiary wastewater treatment plant over a ten-month period. *Water Research*.
- Boldrin, A., Carniel, S., Giani, M., Marini, M., Bernardi Aubry, F., Campanelli, A., Grilli, F., Russo, A. 2009. Effects of bora wind on physical and biogeochemical properties of stratified waters in the northern Adriatic.
- Brigolin, D., Lovato, T., Rubino, A., Pastres, R. 2011. Coupling early-diagenesis and pelagic biogeochemical models for estimating the seasonal variability of N and P fluxes at the sediment-water interface: Application to the northwestern Adriatic coastal zone. *J. Mar. Syst.* (239–255).
- Brigolin, D., Rabouille, C., Bomblé, B., Colla, S., Vizzini, S., Pastres, R., Pranovi, F. 2018. Modelling biogeochemical processes in sediments from the north-western Adriatic sea: response to enhanced particulate organic carbon fluxes. *Biogeosciences* 15 (1347–1366).
- Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R. 2011. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks. *Environmental Science and Technology* 45 (9175–9179).
- Choy, C.A., Robison, B.H., Gagne, T.O., Erwin, B., Firl, E., Halden, R.U., Hamilton, J.A., Katija, K., Lisin, S.E., Rolsky, C. 2019. The vertical distribution and biological transport of marine microplastics across the epipelagic and mesopelagic water column. *Sci. Rep.*
- Cincinelli, A., Martellini, T., Guerranti, C., Scopetani, C., Chelazzi, D., Giarrizzo, T. 2019. A potpourri of microplastics in the sea surface and water column of the Mediterranean Sea. *Trac Trends Anal. Chem.* (321–326).
- Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R. 2013. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 70 (227–233).
- Collignon, A., Hecq, J.-H., Glagani, F., Voisin, P., Collard, F., Goffart, A. 2012. Neustonic microplastic and Zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.* (861–864).
- Corcoran, P.L., Biesinger, M.C., Grifi, M. 2009. Plastics and beaches: A degrading relationship. *Mar. Pollut. Bull.* (80–84).
- Crawford, C.B., Quinn, B. 2017a. Microplastic Pollutants - 8- Microplastic collection techniques. Amsterdam, Nizozemska.
- Crawford, C.B., Quinn, B. 2017b. Microplastic Pollutants -10-Microplastic identification techniques. Amsterdam, Nizozemska.
- Cózar, A., Echevarría, F., González-Gordillo, J.I., Irigoien, X., Ubeda, B., Hernández-León, S., et. al. 2014. Plastic debris in the open ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci.*
- Cózar, A., Sanz-Martín, M., Martí, E., González-Gordillo, J.I., Ubeda, B., Gálvez, J.Á., Irigoien, X., Duarte, C.M. 2015. Plastic Accumulation in the Mediterranean Sea. *PLoS ONE*.
- da Costa, J.P., Mouneyrac, C., Costa, M., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T. 2020. The Role of Legislation, Regulatory Initiatives and Guidelines on the Control of Plastic Pollution. *Front. Environ. Sci.*
- De Dominicis, M., Pinardi, N., Zodiatis, G., Archetti, R., 2013. MEDSLIK-II, a Lagrangian marine surface oil spill model for short-term forecasting - part 2: numerical simulations and validations. *Geosci. Model Dev.* (1871–1888).

- Dekiff, J.H., Remy, D., Klasmeier, J., Fries, E. 2014. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. *Environ. Pollut.* (248–256).
- Doyen, P., Hermabessiere, L., Dehaut, A., Himber, C., Decodts, M., Degraeve, T., Delord, L., Gaboriaud, M., Moné, P., Sacco, L., Tavernier, E., Grard, T., Duflos, G. 2019. Occurrence and identification of microplastics in beach sediments from the Hauts-de-France region. *Environmental Science and Pollution Research.*
- Duemichen, E., Braun, U., Senz, R., Fabian, G., Sturm, H. 2014. Assessment of a new method for the analysis of decomposition gases of polymers by combining thermogravimetric solid-phase extraction and thermal desorption gas chromatography mass spectrometry. *Chromatogr. A* (117–128).
- Duncan, E.M., Arrowsmith, J., Bain, C., Broderick, A.C., Lee, J., Metcalfe, K., Pikesley, S.K., Snape, R.T.E., van Sebille, E., Godley, B.J. 2018. The true depth of the Mediterranean plastic problem: extreme microplastic pollution on marine turtle nesting beaches in Cyprus. *Mar. Pollut. Bull.* (334–340).
- Enders, K., Lenz, R., Stedmon, C.A., Nielsen, T.G., 2015. Abundance, size and polymer composition of marine microplastics $\geq 10 \mu\text{m}$ in the Atlantic Ocean and their modelled vertical distribution. *Mar. Pollut. Bull.*
- Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C. 2014. Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea.
- Esiukova, E., Lobchuk, O., Haseler, M., Chubarenko, I. 2021. Microplastic contamination of sandy beaches of national parks, protected and recreational areas in southern parts of the Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.*
- Fennel, M., Gehlen, M., Brasseur, P., Brown, C.W., Ciavatta, S., Cossarini, G., Crise, A., Edwards, C.A., Ford, D., Friedrichs, M.A.M., Gregoire, M., Jones, E., Kim, H.C., Lamouroux, J., Murtugudde, R., Perruche, C. 2019. The GODAE OceanView Marine, Ecosystem Analysis and Prediction Task Team. Advancing marine biogeochemical and ecosystem reanalyses and forecasts as tools for monitoring and managing ecosystem health. *Front. Mar. Sci.* 89.
- Fiori, E., Zavatarelli, M., Pinardi, N., Mazzotti, C., Ferrari, C.R. 2016. Observed and simulated trophic index (TRIX) values for the Adriatic sea basin.
- Frias, J., Pagter, E., Nash, R., O'Connor, I. 2018. Standardised protocol for monitoring microplastics in sediments. *JPI-Oceans BASEMAN project.*
- Fries, E., Dekiff, J.H., Willmeyer, J., Nuelle, M.-T., Ebert, M., Remy, D. 2013. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Process. Impacts* (1949–1956).
- Fuller, S., Gautam, A. 2016. A Procedure for Measuring Microplastics using Pressurized Fluid Extraction. *Environmental Science and Technology* 50 (5774–5780).
- Fytianos, G., Ioannidou, E., Thysiadou, A., Mitropoulos, A.C., Kyzas, G.Z. 2021. Microplastics in Mediterranean Coastal Countries: A Recent Overview. *JMSE* 9, 98.
- Gajšt, T., Bizjak, T., Palatinus, A., Liubartseva, S., Kržan, A. 2016. Sea surface microplastics in Slovenian part of the Northern Adriatic. *Mar. Pollut. Bull.*
- Galuf, S. 2005. Simulacija razlitja nafte v Tržaškem zalivu. Diplomska naloga. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za arhitekturo, gradbeništvo in geodezijo.
- Gomes de Carvalho, D., Baptista Neto, J.A. 2016. Microplastic pollution of the beaches of Guanabara Bay, Southeast Brazil. *Ocean & Coastal Management* (10–17).
- Graca, B., Szewc, K., Zakrzewska, D., Dołęga, A., Szczerbowska-Boruchowska, M. 2017. Sources and fate of microplastics in marine and beach sediments of the Southern Baltic Sea—a preliminary study. *Environmental Science and Pollution Research.*
- Hansen, R.A., Gross, A. 2019. Determination of microplastics in coastal beach sediments along Kattegat Sea, Denmark. *Theoreticah and Applied Ecology.*
- Hengstmann, E., Tamminga, M., vom Bruch, C., Fischer, E.K. 2018. Microplastic in beach sediments of the Isle of Rügen (Baltic Sea) - Implementing a novel glass elutriation column. *Mar. Pollut. Bull.* (263–274).
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M. 2012. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environ.*

- Sci. Technol. (3060–3075).
- Huppertsberg, S., Knepper, T.P. 2018. Instrumental analysis of microplastics—benefits and challenges. *Anal. Bioanal. Chem.* (6343–6352).
- Hurley, R.R., Lusher, A.L., Olsen, M., Nizzetto, L. 2018. Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. *Environmental Science and Technology* 52 (7409–7417).
- Kane, I.A., Clare, M.A., Miramontes, E., Wogelius, R., Rothwell, J.J., Garreau, P., Pohl, F. 2020. Seafloor microplastic hotspots controlled by deep-sea circulation. *Science* (1140–1145).
- Käppler, A., Fischer, D., Oberbeckmann, S., Schernewski, G., Labrenz, M., Eichhorn, K.J., Voit, B. 2016. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Anal. Bioanal. Chem.* (8377–8391).
- Korez, Š., Gutov, L., Saborowski, R. 2019. Microplastics at the strandlines of Slovenian beaches. *Marine Pollution Bulletin* 145 (334–342).
- Kovač Viršek, M. 2019. III Razvoj metodologij za področje morskega okolja (Poročilo o delu Inštituta za Vode Republike Slovenije za leto 2019). Inštitut za Vode Republike Slovenije, Ljubljana.
- Kowalski, N., Reichardt, A.M., Wanek, J.J. 2016. Sinking rates of microplastics and potential implications of their alteration by physical, biological, and chemical factors. *Mar. Pollut. Bull.* (310–319).
- Kukulka, T., Proskurowski, G., Morét-Ferguson, S., Meyer, D.W., Law, K.I. 2012. The effect of wind mixing on the vertical distribution of buoyant plastic debris. *Geophys. Res. Lett.*
- Kurahashi-Nakamura, T., Paul, A., Munhoven, G., Merkel, U., Schulz, M. 2020. Coupling of a sediment diagenesis model (MEDUSA) and an earth system model (CESM1.2): a contribution toward enhanced marine biogeochemical modelling and long-term climate simulations. *Geosci. Model Dev.* (825–840).
- Laglbauer, B.J.L., Franco-Santos, R.M., Andreu-Cazenave, M., Brunelli, L., Papadatou, M., Palatinus, A., Grego, M., Deprez, T. 2014. Macrodebris and microplastics from beaches in Slovenia. *Mar. Pollut. Bull.* (356–366).
- Lazzari, P., Solidoro, C., Ibello, V., Salon, S., Teruzzi, A., Baranger, K., Colella, S., Crise, A. 2012. Seasonal and inter-annual variability of plankton chlorophyll and primary production in the mediterranean sea: a modelling approach. *Biogeosciences* (217–233).
- Li, C., Busquets, R., Moruzzi, R.B., Campos, L.C. 2021. Preliminary study on low-density polystyrene microplastics bead removal from drinking water by coagulationfoccculation and sedimentation. *J. Water Process Eng.*
- Li, P., Wang, X., Su, M., Zou, X., Duan, L., Zhang, H. 2021. Characteristics of plastic pollution in the environment: a review. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (577–584).
- Li, Y., Zhang, H., Tang, C. 2020. A review of possible pathways of marine microplastics transport in the ocean. *Anthropocene Coasts* 3, (6–13).
- Ličer, M., Žagar, D., Jeromel, M., Vodopivec, M. 2012. Numerični modeli za določanje stanja morja v jadranskem morju. Ujma.
- Lotze, H.K., Coll, M., Dunne, J.A. 2011. Historical changes in marine resources, food-web structure and ecosystem functioning in the Adriatic sea, Mediterranean. *Ecosystems* (198–222).
- Luo, Y., Sun, C., Li, C., Liu, Y., Zhao, S., Li, Y., Kong, F., Zheng, H., Luo, X., Chen, L., Li, F. 2022. Spatial patterns of microplastics in surface seawater, sediment, and sand along qingdao coastal environment. *Front. Mar. Sci.*
- Macias, D., Garcia-Gorriz, E., Stips, A. 2018. Major fertilization sources and mechanisms for Mediterranean sea coastal ecosystems. *Limnol. Oceanogr.* (897–914).
- Majewsky, M., Bitter, H., Eiche, E., Horn, H. 2016. Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). *Sci. Total Environ.* (507–511).
- Martellini, T., Guerranti, C., Scopetani, C., Ugolini, A., Chelazzi, D., Cincinelli, A. 2018. A snapshot of microplastics in the coastal areas of the Mediterranean Sea. *TrAC Trends Anal. Chem.* (173–179).
- Mason, S.A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., Rogers, D.L. 2016. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environ. Pollut.* (1045–1054).

- Mussap, G., Zavatarelli, M. 2017. A numerical study of the benthic-pelagic coupling in a shallow shelf sea (gulf of trieste). *Reg. Stud. Mar. Sci.* (24–34).
- Palatinus, A., Kovač Viršek, M., Robič, U., Grego, M., Bajt, O., Šiljić, J., Suaria, G., Liubartseva, S., Coppini, G., Peterlin, M. 2019. Marine litter in the Croatian part of the middle Adriatic Sea: Simultaneous assessment of floating and seabed macro and micro litter abundance and composition. *Mar. Pollut. Bull.* (427–439).
- Polimene, L., Pinardi, N., Zavatarelli, M., Allen, J.I., Giani, M., Vichi, M. 2007. A numerical simulation study of dissolved organic carbon accumulation in the northern Adriatic sea.
- Polimene, L., Pinardi, N., Zavatarelli, M., Colella, S. 2006. The Adriatic sea ecosystem seasonal cycle: Validation of a three-dimensional numerical model.
- Ramšak, V., Malačič, V., Ličer, M., Kotnik, J., Horvat, M., Žagar, D. 2013. High-resolution pollutant dispersion modelling in contaminated coastal sites.
- Russo, A., Coluccelli, A., Iermano, I., Falcieri, F., Ravaioli, M., Bortoluzzi, G., Focaccia, P., Stanghellini, G., Ferrari, C., Chiggiato, J., Deserti, M. 2009. An operational system for forecasting hypoxic events in the northern Adriatic sea. *Geofizika* (126–129).
- Sagawa, N., Kawai, K., Hinata, H. 2018. Abundance and size of microplastics in a coastal sea: Comparison among bottom sediment, beach sediment, and surface water. *Mar. Pollut. Bull.* (532–542).
- Scheurer, M., Bigalke, M. 2018. Microplastics in Swiss floodplain soils. *Environ. Sci. Technol.* (3591–3598).
- Shim, W.J., Hong, S.H., Eo, S.E. 2017. Identification methods in microplastic analysis: A review. *Anal. Methods* (1384–1391).
- Silva, A.B., Bastos, A.S., Justino, C.I.L., da Costa, J.P., Duarte, A.C., rocha-Santos, T.A.P. 2018. Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry-A review. *Anal. Chim. Acta* (1–19).
- Širca, A. 1992. Modeliranje transporta polutantov po metodi sledenja delcev. Magistrska naloga. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za arhitekturo, gradbeništvo in geodezijo.
- Song, Y.K., Hong, S.H., Jang, M., Han, G.M., Jung, S.W., Shim, W.. J. 2017. Combined effects of UV exposure duration and mechanical abrasion on microplastic fragmentation by polymer type. *Environ. Sci. Technol.* (4368–4376).
- Šoško, H. 2012. Modeliranje širjenja nafte v morskem okolju po metodi trajektorij. Diplomska naloga. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo.
- Soursou, V., Campo, J., Picó, Y. 2023. Revisiting the analytical determination of PAHs in environmental samples: an update on recent advances. *Trends Environ. Anal. Chem.*
- Spillman, C., Imberger, J., Hamilton, D., Hipsey, M., Romero, J. 2007. Modelling the effects of Po river discharge, internal nutrient cycling and hydrodynamics on biogeochemistry of the northern Adriatic sea. *J. Mar. Syst.* (167–200).
- Stolte, A., Forster, S., Gerdts, G., Schubert, H., 2015. Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast. *Mar. Pollut. Bull.*
- Umgieser, G., Melaku Canu, D., Solidoro, C., Ambrose, R. 2003. A finite element ecological model: a first application to the Venice lagoon. *Environ. Model. Softw.* (131–145).
- Uzun, P., Farazande, S., Guven, B. 2022. Mathematical modeling of microplastic abundance, distribution, and transport in water environments: A review. *Chemosphere* 288, 132517.
- Van Cauwenbergh, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbens, J., Janssen, C.R. 2015. Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Mar. Environ. Res.* (5–17).
- Vichi, M., Oddo, P., Zavatarelli, M., Coluccelli, A., Coppini, G., Celio, M., Fonda Umani, S., Pinardi, N. 2003. Calibration and validation of a one-dimensional complex marine biogeochemical flux model in different areas of the northern Adriatic shelf. *Ann. Geophys.* (413–436).
- Vichi, M., Pinardi, N., Matteucci, G., Marcaccio, M., Bergamini, M., Frascari, F. 1998. One-dimensional ecosystem model tests in the Po prodelta area (northern Adriatic sea). *Environ. Model. Softw.* (471–481).
- Wang, W., Ndungu, A.W., Li, Z., Wang, J. 2017. Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China. *Sci. Total Environ.* (1369–1374).
- Wang, W., Wang, J. 2018. Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the

- methods used, from field sampling to laboratory analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.* (195–202).
- Xu, W., Liang, S., Ma, S., Pan, X.F., Ming, Z., Yu, X.F., Wang, S.K. 2018. Microplastics pollution and manage countermeasures in the coastal environment of China. *Environ. Sustain. Dev.* (21–26).
- Yan, C., He, W., Liu, S., Cao, S. 2015. Application of Mulch Films and Prevention of its Residual Pollution in China vol. 11.
- Žagar, D., 1994. Matematični model za simuliranje razlitja nafte na morju in njegova aplikacija. Magistrska naloga. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za arhitekturo, gradbeništvo in geodezijo.
- Žagar, D., Četina, M., 2011. Končno poročilo o izdelavi strokovne naloge NAFTA3d. Poročilo ULFGG. Univerza v Ljubljani , Katedra za mehaniko tekočin.
- Žagar, D., Vanja, R., Matjaž, L., Petelin, B., Malačič, V. 2012. Uporaba numeričnih modelov ob razlitju nafte na morju. Ujma 2012 (168–174).
- Zavatarelli, M., Baretta, J., Baretta-Bekker, J., Pinardi, N. 2000. The dynamics of the Adriatic sea ecosystem.: An idealized model study. *Deep Sea Res.* (937–970).
- Zeri, C., Adamopoulou, A., Varezić, D.B., Fortibuoni, T., Viršek, M.K., Kržan, A., Mandic, M., Mazzotti, C., Palatinus, A., Peterlin, M., Prvan, M., Ronchi, F., Siljic, J., Tutman, P., Vlachogianni, T. 2018. Floating plastics in Adriatic waters (Mediterranean Sea): From the macro-to the micro-scale. *Mar. Pollut. Bull.* (341–350).
- Zhang, H. 2017. Transport of microplastics in coastal seas. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* (74–86).
- Zhang, S., Wang, J., Liu, X., Qu, F., Wang, X., Wang, X., Li, Y., Sun, Y. 2018. Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effects. *Trends Environ. Anal. Chem.*
- Zobkov, M., Esiukova, E. 2017. Microplastics in Baltic bottom sediments: Quantification procedures and first results. *Mar. Pollut. Bull.* (724–732).
- Zou, Y.D., Xu, Q.Q., Zhang, G., 2017. Review on the joint toxicity of microplastics and pesticide pollution. *Asian J. Ecotoxicol.* (25–33).