

Analitičke metode za praćenje degradacije mikroplastike

Večenaj, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:538643>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Luka Večenaj

Završni rad

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat Luka Večenaj

Predao je izrađen završni rad dana: 31. kolovoza 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Šime Ukić, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
dr. sc. Matija Cvetnić, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 5. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Luka Večenaj

Analitičke metode za praćenje degradacije mikroplastike

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

dr. sc. Matija Cvetnić

Zagreb, rujan 2022.

Velika hvala mojem mentoru, izv. prof. dr. sc. Šimi Ukiću, na trudu, pruženoj pomoći, savjetima, strpljenju i vremenu uloženom kako bi izradio ovaj završni rad.

Veliko hvala mojoj Ani na pruženoj pomoći, podršci, motivaciji, strpljenju, razumijevanju i ljubavi.

Posebno hvala mojoj obitelji i prijateljima na pruženoj pomoći, podršci, ljubavi, razumijevanju i motivaciji.

Ovaj rad izrađen je u sklopu HRZZ projekta Primjena naprednih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike (IP-2019-04-9661, AdWaTMiR).

Sažetak

Plastika se danas može pronaći u brojnim predmetima iz svakodnevne upotrebe: ambalaži, tekstu, elektronici, kozmetici itd. Ona čini veliki dio komunalnog otpada koji često nije dobro zbrinut. Tako plastika dospijeva u okoliš te se djelovanjem fizikalnih i kemijskih utjecaja postepeno usitnjava do sitnih čestica zvanih mikroplastika. Mikroplastika predstavlja globalni ekološki problem zbog svoje sveprisutnosti i štetnih utjecaja na zdravlje i okoliš. Kako bi se utvrdila količina i sastav mikroplastike u okolišu provode se razne metode analiza. Često se metode međusobno kombiniraju da bi se dobila preciznija i točnija analiza. Analiza aditiva može biti bitan dio identifikacije mikroplastike.

U ovom radu je predstavljen pojam mikroplastike te prodiskutirani izvori iz kojih dospijeva u okoliš. Navedena je podjela mikroplastike i karakteristike najčešće korištenih plastičnih polimera. Predstavljene su najčešće metode analize: SEM, FTIR, Ramanova spektroskopija, GC/MS te razne metode za analizu aditiva. Spomenute su i neke manje zastupljene tehnike analize.

Ključne riječi: mikroplastika, metode analize, praćenje degradacije

Summary

Plastics are found in numerous products in our daily lives: packaging, textiles, electronics, cosmetics, etc. They make up a large part of municipal waste, which is very often not disposed of properly. This is how plastics end up in the environment. Once in the environment, the larger pieces of plastics are gradually broken down by physical or chemical action into tiny particles known as microplastics. Microplastics are a global environmental problem because they are ubiquitous and have harmful effects on health and the environment. Various analytical methods have been used to determine the amount and composition of microplastics in the environment. These methods are sometimes combined to produce more precise and accurate results. The analysis of additives released from microplastics can be an essential part of the characterization of these microparticles.

This bachelor thesis focuses on microplastics and the sources of their occurrence in the environment. It also explains the classification of microplastics and the properties of plastic polymers commonly found in the environment. In addition, the most commonly used analytical methods for characterising microplastics are described, such as: SEM, FTIR, Raman spectroscopy, GC/MS, as well as some methods for analysis of the additives. In addition to these methods, some less common techniques are also mentioned.

Key words: microplastics, methods of analysis, monitoring of degradation

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	MIKROPLASTIKA I NJENO PORIJEKLO U OKOLIŠU	2
2.1	Podjela mikroplastike prema veličini i obliku	2
2.2	Tipovi i svojstva mikroplastike	2
2.3	Izvori mikroplastike u okolišu	4
3	METODE ANALIZE MIKROPLASTIKE	6
3.1	Vizualne metode	6
3.1.1	Svjetlosni mikroskop	6
3.1.2	Pretražna elektronska mikroskopija	6
3.2	Instrumentalne metode	8
3.2.1	Infracrvena spektroskopija	8
3.2.1.1	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	9
3.2.1.2	NIR spektroskopija	14
3.2.2	Ramanova spektroskopija	14
3.2.3	Plinska kromatografija sa spektrometrijom masa	16
3.2.4	Analiza aditiva	20
4	ZAKLJUČAK	25
5	LITERATURA	26
	ŽIVOTOPIS	30

1 UVOD

Plastika je izraz izveden iz grčke riječi *plastikos*- koja znači „prikladan za oblikovanje“. Uobičajeno se koristi za širok raspon polusintetskih i sintetskih polimera velike molekulske mase. [1] Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) definira plastiku kao polimerni materijal koji može sadržavati i druge tvari radi poboljšanja svojstava i/ili smanjenja troškova. [2] Plastika je sintetski materijal koji se koristi uglavnom zbog velike izdržljivosti, male mase i jednostavnosti izrade. Zbog toga je proizvodnja plastike u kontinuiranom porastu. Kao primjer, 348 milijuna tona plastike proizvedeno je u 2017., a procjenjuje se da će se ta vrijednost udvostručiti do 2025. [3]

Prednosti plastike su neosporne, ali raširena upotreba plastike, većinom u potrošnom obliku kao što su materijali za pakiranje, u konačnici dovodi do intenzivne akumulacije u okolišu. Procijenjeno je da plastični otpad čini oko 10% komunalnog otpada u svijetu. Samo dio plastičnog otpada se reciklira, dok većina završava na odlagalištima otpada gdje mu treba stotinjak godina da se razgradi. Posebnu zabrinutost stvara plastika u vodenom okolišu. Veći komadi plastičnog otpada, tzv. makroplastika, dugo su u fokusu ekoloških istraživanja. [2]

Međutim posljednjih godina sve više se ističe ekološki problem mikroplastike. Mikroplastika su malene plastične čestice nastale fragmentacijom makroplastike ili namjernom proizvodnjom. [4] Mikroplastika ima veliki bioakumulacijski potencijal. Istraživanja su pokazala da izloženost mikroplastici štetno djeluje na organizme, pogotovo na vodene zbog njihovog direktnog kontakta. Štetnost se može odraziti kao utjecaj na ponašanje kroz pojavu oksidativnog stresa, neurotoksičnost, genotoksičnost, reproduktivnu toksičnost i oštećenje jetre. [1]

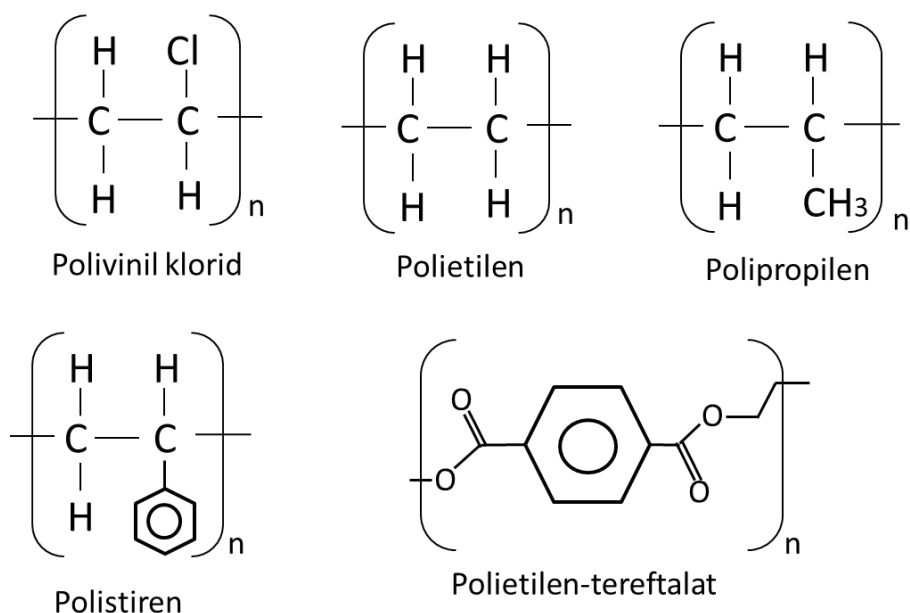
2 MIKROPLASTIKA I NJENO PORIJEKLO U OKOLIŠU

2.1 Podjela mikroplastike prema veličini i obliku

Mikroplastika su čvrste plastične čestice radijusa manjeg od 5 mm koju su netopive u vodenom okruženju. [4] Granica od 5 mm predstavlja gornju granicu za čestice koje mogu biti lako progutane od organizama. Iako je mikroplastika često korišten termin, postoji i detaljnija podjela koja uključuje: mezoplastiku (1-5 mm), mikroplastiku (0,0001-1 mm) i nanoplastiku (< 0,1 μm). [1] Mikroplastika dolazi u 8 najčešćih oblika: vlakna, sferične čestice, peleti, štapići, listovi, pahuljice, pjena i fragmenti. Fragmenti su najčešći oblik. [1]

2.2 Tipovi i svojstva mikroplastike

Plastični materijali predstavljaju oko 20 organskih polimera proizvedenih iz nafte, različitih karakteristika i svojstava kao što je različita gustoća i kemijski sastav. Najčešći plastični polimeri su: polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil-klorid (PVC), polistiren (PS) i polietilen-tereftalat (PET) (Slika 1.). [2]



Slika 1. Kemijska struktura plastičnih polimera

Postoje dva tipa reakcija za proizvodnju plastičnih polimera. Prvi tip uključuje kondenzaciju dvaju monomera koji reagiraju međusobno. Kondenzacija se odvija pri povišenoj temperaturi i uz dodatak katalizatora. Duže izlaganje povišenoj temperaturi

uzrokuje duži polimerni lanac: primjer ovakve reakcije je dobivanje najlona (poliamid). Drugi tip reakcija je tipična reakcija polimerizacije koja se sastoji od inicijacije, propagacije i eliminacije. Molekula se aktivira te nastaje slobodan radikal koji dalje reagira s ostalim molekulama pri čemu dolazi do lančane reakcije i nastanka polimera. Ovaj proces se često naziva vinil polimerizacija. [5]

PE, poliolefini ili polialkeni su skupina polimera koja se intenzivno koristi u industriji. PE je najkorišteniji plastični materijal u svakodnevnom životu. Primjena PE se i dalje širi pa je analiza ovog polimera vrlo bitna kod analize mikroplastike. Postoje dvije vrste PE plastike: PE visoke gustoće (HDPE) i PE niske gustoće (LDPE). HDPE se sastoji od dugačkog lanca ugljikovih atoma na kojima su vezani po dva vodikova atoma. LDPE se dobiva zamjenom vodikovih atoma polietilenskim lancima pri čemu dolazi do grananja ugljične okosnice. HDPE je kristalne forme dok je LDPE amorfan. [6]

Stiren se često koristi u industriji kao početni materijal za proizvodnju polistirena (PS), automobilskih guma, materijala za pakiranje, plastike impregnirane staklom, premaza za tepihe. PS je čvrst u tri glavna oblika: kristalni polimer, polimer otporan na udarce i ekspanzirani polimer. Komercijalni polistiren je krut i relativno lomljiv. PS otporan na udarce se proizvodi adicijom diena. Ekspanzirani PS se proizvodi polimerizacijom stirena i dodavanjem izopentana kao sredstva za ekspanziranje. Koristi se za pakiranje hrane, zaštitu proizvoda od oštećenja tijekom transporta i skladištenja te u građevinskoj industriji za izolaciju. [7]

Poliamidi (poznati kao najloni) su polimeri koji sadrže amidnu skupinu unutar lanca koji se stalno ponavlja. Najlon (poliheksametilen adipamid) je prvi polukristalni polimer i prvo sintetsko vlakno. Danas se najloni koriste u elektroničkim uređajima, poslovnoj opremi, namještaju, strojevima, pakiranju i u transportu. Mekši najloni se koriste u crijevima zračnih kočnica i premazima. [7]

Polietilen tereftalat (PET) je najvažniji termoplastični teraftalat. Ovaj polimer se proizvodi u obliku vlakna, filmova i granula. Kristalni oblik PET-a se proizvodi polikondenzacijom etil teraftalata koji se dobiva transesterifikacijom dimetil teraftalata i etilen glikola. Prednosti PET su vrlo dobra kemijska otpornost, dobra mehanička svojstva, velika prozirnost i sjaj te nepropusnost za kisik i ugljikov dioksid. PET se zbog svojih svojstava koristi za pakiranje hrane i pića. [7]

Polivinil klorid (PVC) je treći najviše proizvedeni sintetski plastični polimer, poslije PE i PP. PVC dolazi u dva glavna oblika: kruti i fleksibilni. Kruti PVC se koristi za proizvodnju vrata i prozora u građevinarstvu, proizvodnju boca i bankovnih kartica. [2]

Mikroplastika može biti različite boje zato što se u polimerne materijale dodaju različiti pigmenti da se poboljša izgled plastičnih materijala. Također se dodaju i aditivi da se poboljšaju mehanička svojstva i otpornost na UV zračenje i toplinu. Mikroplastika se često može vizualno identificirati prema boji zato što su prozirne čestice PP, a bijele PE. Boja se također može koristiti kod određivanja starosti mikroplastike u okolišu zato što plastika izložena vanjskim utjecajima postaje žuća ili tamnija. [2]

Gustoća plastičnih materijala može varirati ovisno o tipu polimera i o proizvodnom procesu. Plastični materijali imaju široki raspon gustoća od $0,05 \text{ g/cm}^3$ za PS do $2,1 \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$ za politetrafluoretilen. Gustoća mikroplastike utječe na njenu biorasploživost u okolišu. [2]

2.3 Izvori mikroplastike u okolišu

Mikroplastika može biti klasificirana prema nastanku na primarnu i sekundarnu. [2] Primarna mikroplastika nastaje iz plastike koja se koristi za proizvodnju tekstila (pranje sintetičke odjeće uzrokuje 35% nastanka primarne mikroplastike), kozmetike (mikroplastika se dodaje u pilinge za lice i ostale kozmetičke proizvode) i elektronske opreme. Nadalje primarna mikroplastika nastaje trošenjem guma tijekom vožnje, korištenjem premaza na brodovima i plastičnim peletima. Većina ove mikroplastike ulazi u okoliš kroz procjedne vode koje nastaju tijekom proizvodnje ili korištenja navedenih proizvoda. [1] Sadašnja rasprostranjenost 3D printera također je izvor plastike te je dokazano da 3D printanjem nastaju čestice veličine oko 11,5 nm. [2]

Sekundarni izvori mikroplastike uključuju lom većih plastičnih dijelova kao što su plastične vreće, boce ili ribarske mreže koje se nalaze odbačene u okolišu. Lom je uzrokovan UV radijacijom, fizičkom abrazijom, kemijskom oksidacijom i mogućom biodegradacijom. [1] Kroz duži period izloženost mikroplastike suncu može uzrokovati fotodegradaciju: Sunčevo UV zračenje uzrokuje oksidaciju polimerne matrice što dovodi do kidanja veza. Takva degradacija može rezultirati oslobađanjem aditiva koji su dodani plastici da poboljšaju izdržljivost i otpornost na koroziju. [8]

Poljoprivreda je jedna od većih ulaznih točaka mikroplastike u okoliš. Upotreba kanalizacijskog mulja, komposta i vinilnih obloga su glavni izvori. LDPE filmovi se u velikim količinama koriste za zaštitu poljoprivrednih usjeva, u suzbijanju korova, reguliranju temperature i u sustavima za navodnjavanje. Pod utjecajem vanjskih uvjeta ti se filmovi razgrađuju i na taj način dospijevaju u tlo i podzemne vode. Također značajni dio mikroplastike u okoliš dospijeva iz različitih industrija (kroz otpadne vode ili plastični otpad)

i kućanstava (vlakna koja nastaju pranjem odjeće i upotrebom higijenskih preparata). Jednom kad se mikroplastika nađe u okolišu lako se prenosi vjetrom, ispire iz tla do podzemnih voda te prenosi do izvora pitke vode, mora i oceana. [1]

3 METODE ANALIZE MIKROPLASTIKE

3.1 Vizualne metode

3.1.1 Svjetlosni mikroskop

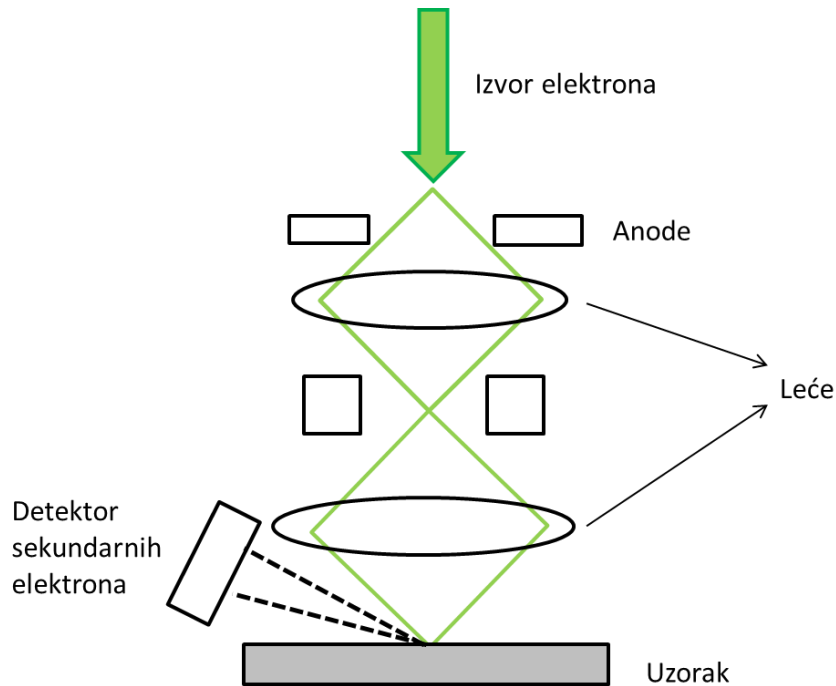
Vizualna identifikacija svjetlosnim mikroskopom koristi se za analizu fizičkih karakteristika poput boje, oblika, veličine i površinske strukture. Vizualna analiza je bitna za razlikovanje mikroplastike od drugih čestica slične veličine i oblika te za određivanje broja čestica. Veće čestice se mogu analizirati golim okom ali tu postoji mogućnost da se manje čestice ne uoče pa se koriste mikroskopi. Vizualna analiza je jednostavna, ekonomična i može se provoditi *in situ* u kratkom vremenu. Međutim ne daje informacije o kemijskom sastavu. Vizualna analiza daje dobar uvid u veličinu i oblik čestica mikroplastike, ali u praksi pouzdanije su spektroskopske i kromatografske metode. [1] Hildago-Ruz i suradnici [9] su dokazali FTIR analizom da 70% čestica određenih svjetlosnim mikroskopom kao mikroplastika zapravo nisu mikroplastika.

Svjetlosni mikroskop je jedan od prvih alata koji se koristio u identifikaciji mikroplastike, ali on je ograničen svojim uvećanjem te tako ne može promatrati sitnije čestice. Takve čestice se lako mogu promatrati elektronskim mikroskopom te im se može bolje odrediti veličina i oblik. [2]

3.1.2 Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) emitira usmjereni snop elektrona visokog intenziteta koji pogađa uzorak. Snop elektrona se pomoću elektromagnetskih leća usmjerava na uzorak. Rezultat međudjelovanja snopa elektrona i elektrona u uzorku mogu biti sekundarni elektroni, povratno raspršeni elektroni i karakteristično rendgensko zračenje koje emitira uzorak. Sekundarni elektroni nastaju kada primarni elektroni iz snopa prilikom neelastičnog sudara mijenjaju smjer te gube na energiji koja se onda prenosi na atom u uzorku. Svaki primarni elektron može proizvesti više sekundarnih elektrona te se ti elektroni koriste kao primarni signal u SEM. Povratno raspršeni elektroni nastaju sudarom s atomom ili elektronom te se pod kutom od 180° vraćaju natrag. Raspršeni elektroni mogu stvoriti dodatne sekundarne elektrone kad se sudare s atomom. Rendgensko zračenje nastaje kao posljedica smanjenja energije atoma kada nastane sekundaran elektron te je ono jako bitno za analitička određivanja. Detektor u SEM-u sakuplja sekundarne i povratno raspršene elektrone koji dolaze od uzorka i mjeri njihovu energiju. Prilikom toga sekundarni elektroni daju najviše

podataka zato što su vrlo brojni i male energije. Pomoću podataka sakupljenih u detektoru formira se slika koja onda može poslužiti za analizu površine ili kemijskog sastava uzorka. SEM uređaji uglavnom rade pod vakuumom, a razlučivanje ovisi o naponu, materijalu uzorka i veličini snopa elektrona (Slika 2.). [10]



Slika 2. Shema jednostavnog SEM uređaja

Priprema uzorka za SEM analizu je najbitniji korak za dobivanje zadovoljavajućih analitičkih rezultata. Poželjno je da je uzorak električni vodljiv, u slučaju kada nije dobiva se pogrešna slika površine. Kod električni nevodljivih uzoraka, kao što su keramički materijali, polimeri ili biološki uzorci, potrebno je površinu uzorka obložiti tankim slojem ugljika ili slojem zlata i platine. [9]

SEM se koristi za određivanje veličine, oblika, površinskih promjena i hrapavosti mikroplastike. Uzorci za SEM analizu moraju biti u čvrstom stanju, ne smiju biti magnetični i radioaktivni, ne smiju sadržavati vlagu i moraju biti stabilne strukture. Ova metoda daje vrlo čiste slike, velikog uvećanja i velike rezolucije. Analizom površine se lako može vrlo precizno identificirati mikroplastika. SEM se često kombinira sa spektroskopijom energetske disperzije rendgenskih zraka (EDS) koja daje mogućnost elementalne analize uzorka. Elementi u tragovima (poput Al, Na, Ca, Mg ili Si) također mogu biti identificirani te nam oni pokazuju prisutnost aditiva koji mogu biti adsorbirani na površini mikroplastike. Pomoću SEM-EDS analize se također može otkriti prisutnost adsorbiranih teških metala (npr. Cd, Cr, Pb, Zn ili Ni). [1]

SEM-EDS tehnika je postala neizostavna za identifikaciju i karakterizaciju čestica mikroplastike. Ova tehnika omogućava znanstvenicima da proučavaju rane stadije degradacije plastičnog otpada. [2]

3.2 Instrumentalne metode

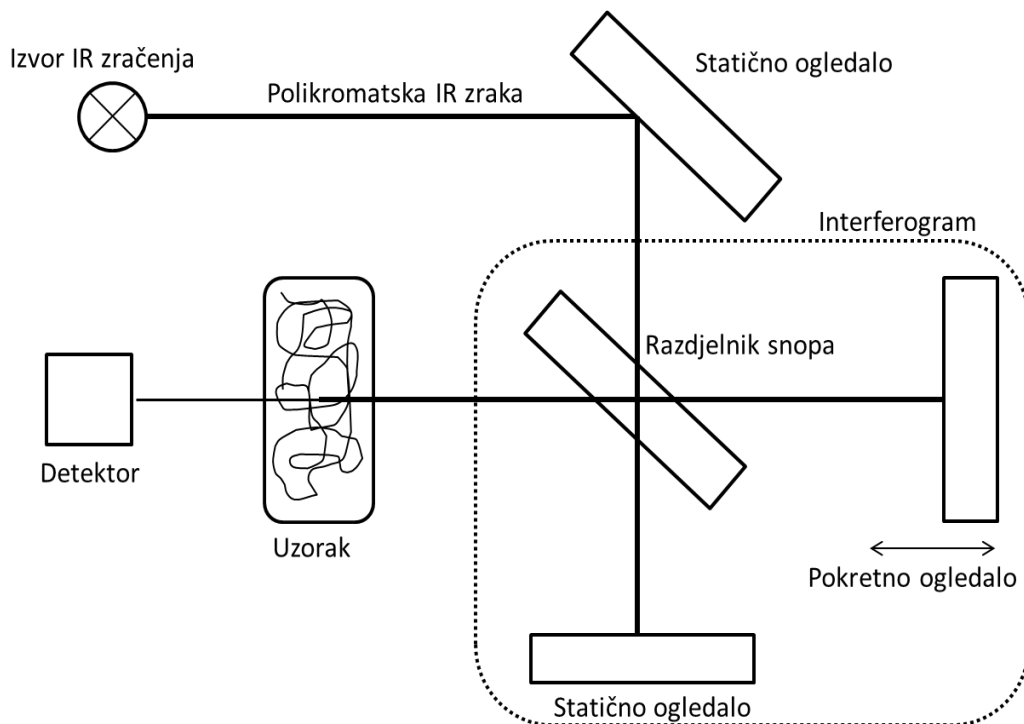
3.2.1 Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija je jedna od najvažnijih analitičkih metoda zbog mogućnosti analize velikog broja uzoraka koji se mogu analizirati u bilo kojem agregatnom stanju i velike informacijske vrijednosti IR spektra. Sve molekule imaju jedinstven IR spektar osim kiralnih molekula. Kad je uzorak osvijetljen infracrvenim zračenjem, uzorak apsorbira zračenje i kemijske veze mijenjaju svoj dipolni moment. To uzrokuje vibracije molekula te nastaje karakterističan IR spektar. Vibracije se mogu podijeliti na dvije vrste: istezanje i savijanje. Deformacije istezanja mogu biti simetrične ili asimetrične, a deformacije savijanja u zamišljenoj ravnini ili izvan nje. IR spektroskopija prvenstveno služi za identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Dobiveni IR spektar i relativne frekvencije vibracija se prikazuju u valnim brojevima (mjerna jedinica cm^{-1}).

Molekule mogu apsorbirati samo infracrveno zračenje ako u trenutku apsorpcije postoji promjena dipolnog momenta. Ako ne dolazi do te promjene, u molekuli ne dolazi do interakcije sa zračenjem i ne javlja se vibracija karakteristična za tu molekulu. Molekule koje imaju simetričnu raspodjelu naboja zbog toga nemaju IR spektar i moraju se analizirati nekom drugom metodom. Prilikom analize često se dobivaju IR spektri koji imaju puno pikova (maksimuma i minimuma) pa je potrebno samo neke signale interpretirati. Maksimumi kojima se prepoznaju funkcionalne skupine nalaze se u području manjih valnih duljina infracrvenog spektra (od 2,5 do 8,5 μm). Zbog toga za kompletnu identifikaciju potrebne su baze spektara. U svakom infracrvenom spektru se razlikuju dva područja. Prvo područje je područje otiska prsta u kojem apsorpcijske vrpce ovise o okolini, posljedica savijanja i tu je teško pomoću određene vrpce odrediti funkcionalnu skupinu (ispod 2000 do 1500 cm^{-1}). Drugo područje je područje skupinskih frekvencija u kojem su apsorpcijske vrpce funkcionalnih skupina neovisne o okolini, posljedica istezanja i nalaze se na valnim duljinama 2000 do 4000 cm^{-1} . Neke funkcionalne grupe se mogu vidjeti kao kombinacija različitih vrsta veza, npr. ester (sadrži C–O i C=O veze). Područja IR zračenja se mogu podijeliti na: blisko (NIR; 12820-4000 cm^{-1}), srednje (MIR; 4000-400 cm^{-1}) i daleko (FIR; 400-10 cm^{-1}). U srednjem području se uglavnom nalaze vibracijske promjene pa je ono najvažnije u IR analizi.

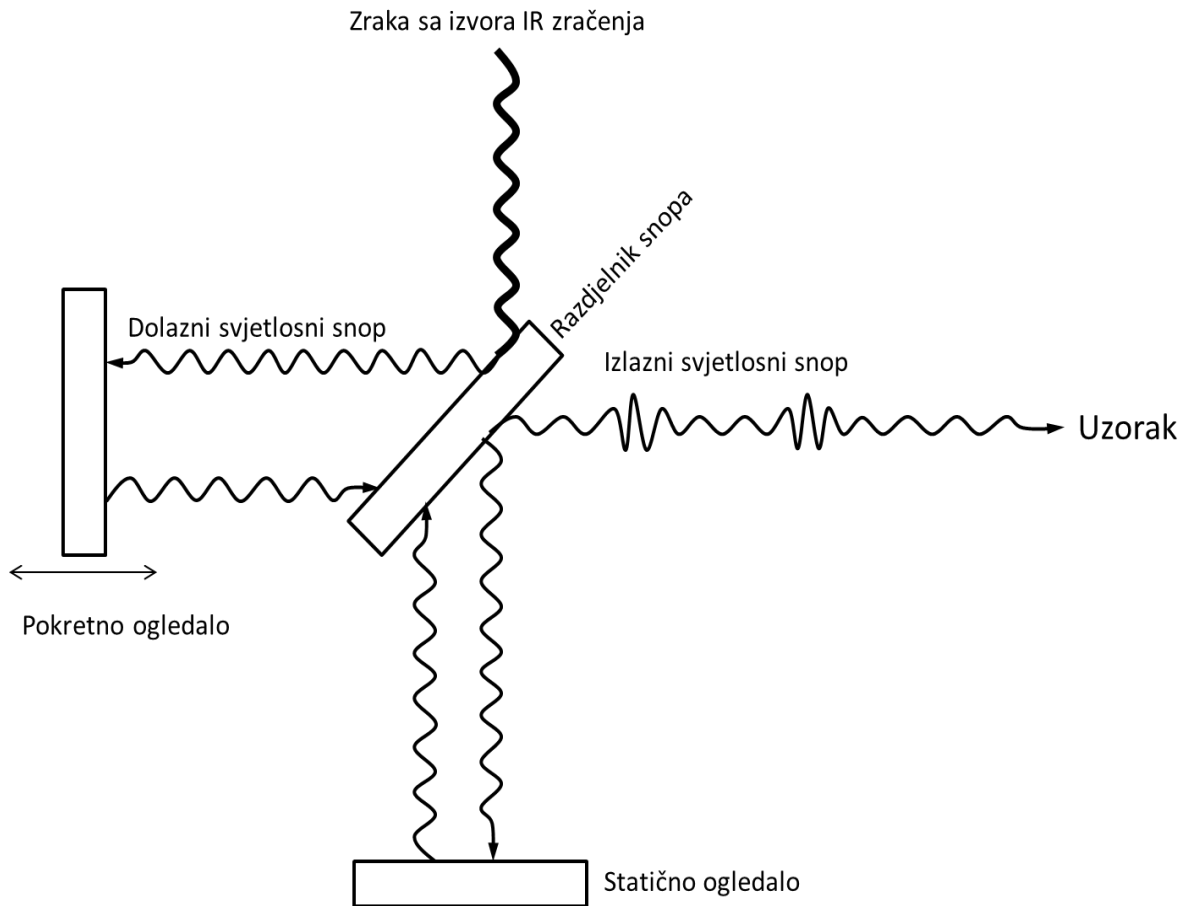
3.2.1.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je najviše korištena tehnika za detekciju mikroplastike zbog pouzdanosti, preciznosti i nedestruktivnog pristupa. [4] FTIR analiza se provodi u srednjem dijelu infracrvenog spektra ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). [1] Metoda je razvijena kako bi se prevladala ograničenja koja sadrže disperzivni instrumenti. Glavni problem je bilo sporo skeniranje, pa je zato napravljen jednostavan optički uređaj: interferometar. Interferometar proizvodi jedinstvenu vrstu signala koji ima sve infracrvene frekvencije zapisane u sebi. Rezultirajući signal se naziva interferogram i ima jedinstveno svojstvo da ima informaciju o svakoj infracrvenoj frekvenciji koja dolazi iz izvora. To znači da se sve frekvencije istovremeno izmjere, što onda dovodi do veoma brzih mjerenja, odnosno mjerenja cijelog spektra u jednoj sekundi. U ovoj metodi se zahtjeva sredstvo za dekodiranje pojedinih frekvencija. To se lako rješava upotrebom matematičke tehnike koja se zove Fourierova transformacija. Pomoću transformacije se lako kao rezultat dobiva željeni spektar potreban za analizu. [11] Na Sliku 3. se može vidjeti princip rada FTIR spektrometra. Izvor IR zračenja emitira polikromatsko infracrveno zračenje koje je dolazi u interferogram u kojem se nalaze statična ogledala, razdjelnik snopa i pokretno ogledalo. Nakon toga IR zraka prolazi kroz uzorak pri čemu je dio zračenja absorbiran te dolazi na detektor gdje se dobiva specifičan spektar.



Slika 3. Princip rada FTIR spektrometra

Slika 4. prikazuje skicu Michelsonovog interferometra. Razdjelnik snopa dijeli dolaznu zraku infracrvenog zračenja na dvije zrake. Jedna zraka se reflektira na statičnom zrcalu, a druga se usmjerava na pokretno zrcalo. To rezultira vremenski ovisnim relativnim razlikama u duljini puta obje IR zrake što dovodi do fenomena kosinus-modulirane interferencije rekombinirane izlazne IR zrake. [2]



Slika 4. Shema Michelsonovog interferometra

FTIR tehnika ne zahtjeva posebnu pripremu uzorka te svi tipovi mikroplastike mogu biti analizirani. Međutim vrlo je osjetljiva na vlagu pa svi uzorci prije analize moraju biti suhi. [2] Tablica 1. prikazuje valne brojeve funkcionalnih skupina kod najčešćih plastičnih polimera koji se dobivaju FTIR analizom. Degradacija polimera se može pratiti FTIR mjerenjima pri čemu funkcionalne grupe imaju različite (manje ili više) apsorpcijske vrpce ili neke vrpce nedostaju. Usporedbom s referentnim FTIR spektrom se može odrediti njihov sastav i stupanj degradacije.

Tablica 1. Valni brojevi funkcionalnih grupa najčešćih polimera dobiveni FTIR analizom

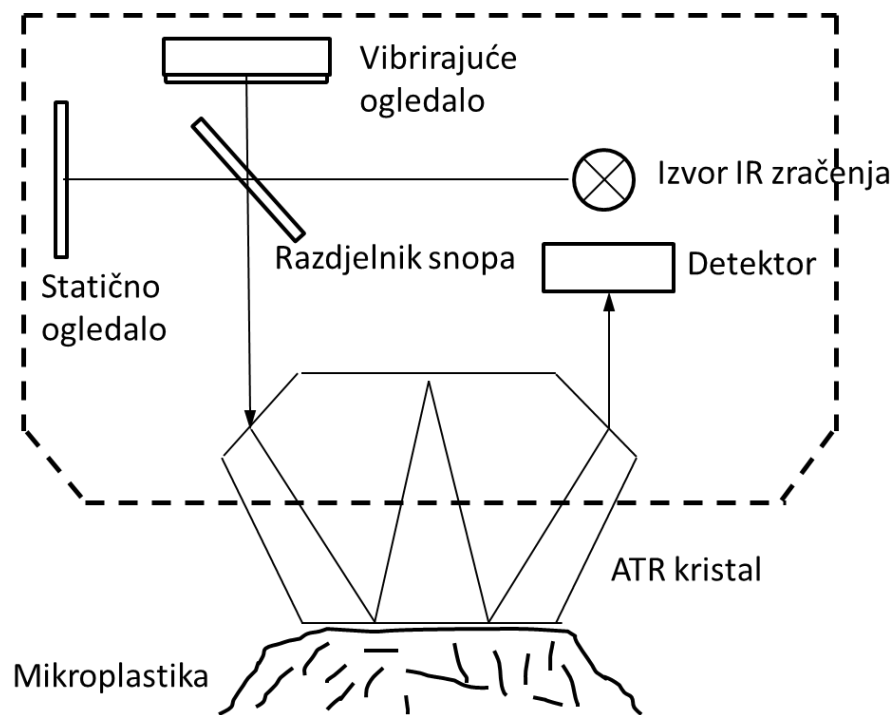
Polimer	Funkcionalna grupa	Valni broj (cm ⁻¹)
PE	CH ₂ simetrično istežanje	2918; 2850
	CH ₂ asimetrično istežanje	2919
	CH ₂ savijanje	1473; 1463
	CH ₃ simetrično istežanje	1377
	CH ₂ uvijanje	1366; 1351; 1176
PP	CH ₂ asimetrično istežanje	2919
	CH ₃ asimetrično istežanje	2951
	CH ₃ asimetrično istežanje	2868
	CH ₂ simetrično savijanje	2837
	CH savijanje, CH ₂ uvijanje	1256
	CH ₂ uvijanje, C–C istežanje	1220
	C–C istežanje, CH uvijanje	1104
	C–CH ₃ istežanje	1045
	C–CH istežanje	809
	PVC	CH ₂ asimetrično istežanje
CH ₂ simetrično istežanje		2837
CH savijanje		1333; 1254; 1243
C–C istežanje		1099
C–Cl istežanje		603
PET	CH ₂ asimetrično istežanje	2969
	C=O istežanje	1740-1710
	CH ₂ savijanje	1470
	C–C–O asimetrično istežanje vezano za aromatski prsten	1250
	C–O istežanje	1260
	C–O–C istežanje	1100
	Aromatsko CH savijanje	1019
	Savijanje oksimetilenske grupe	937-898
	C–O deformacija	795
PS	CH ₂ asimetrično istežanje	2924
	CH ₂ simetrično istežanje	2850
	CH ₂ savijanje	1451
	Aromatsko CH istežanje	3024
	Istežanje aromatskog prstena	1604; 1492
	Aromatsko CH savijanje	1027

FTIR ima tri optimizirajuće tehnologije: prigušena totalna refleksija (ATR), polje žarišne ravnine (FPA) i mikro-FTIR. [4] ATR-FTIR je najčešća FTIR tehnika mjerenja infracrvenog spektra površine polimernih materijala. Ova tehnika je pogodna za analizu većih čestica (iznad 500 μm) u površinskoj vodi i sedimentu. [1] ATR-FTIR analiza je reflektivna metoda koja daje infracrvene spektre površine uzorka. Često se upotrebljava za analizu debljih uzoraka ili uzoraka koji prejak apsorbiraju IR zračenje. Kod ove analize uzorak mora biti u kontaktu s pogodnim kristalom. Kao kristali najčešće se koriste germanij, silicij i dijamant. Ovom tehnikom je moguće analizirati te razlikovati polietilen male gustoće od polietilena visoke gustoće što je izrazito teško drugim analizama. Glavni nedostatak je to što ne može analizirati manje čestice. Mikro-FTIR ima mogućnost analizirati čestice manje od 100 μm pa se onda ova tehnika koristi za analizu manjih čestica. [1] FPA-FTIR nudi analizu i identifikaciju mikroplastičnih čestica skeniranjem izoliranih ostataka mikroplastike na filter papiru s visokim stupnjem rezolucije bez prethodnog sortiranja područja filtra. FPA koristi niz detektora za snimanje spektra te se na taj način dobije spektar svih čestica na filterskoj površini. Mikroplastične čestice daju spektar karakterističnog IR zračenja pa ih se može razlikovati od drugih čestica. [4]

Kod analize mikroplastike FTIR spektroskopijom svaka tehnika ima svoje prednosti i mane, a izbor pogodne tehnike za analizu ovisi o svojstvima uzorka te pripremi uzorka za analizu. Za analizu tankih polimernih filmova IR zračenje s interferometra prolazi kroz uzorak koji je smješten na magnetskom držaču. Ova metoda nije pogodna za analizu mikroplastike, ali je pogodna za analizu referencijskih polimera koji onda služe za izradu referencijske baze IR spektara. IR zraka prolazi kompletno kroz uzorak pa to smanjuje osjetljivost. Mogu se uočiti i prijelazi s niskim koeficijentima ekstincije. Na primjer kod polipropilena i polietilena to je prednost zbog poboljšanja niskih stopa apsorpcije prijelaza C–C i C–H veza. Ova metoda nije pogodna za analizu poliamida. Problem mikroplastike je to što je ona premale veličine i zbog toga se ne može držati u držačima uzoraka kod gotovo svih komercijalnih tehnika. Rješenje toga je stvaranje kuglica kalijevog bromida. Kalijev bromid se koristi zbog svoje ionske veze koja teško apsorбира IR zračenje i zbog staklastog karaktera. Pod povišenim tlakom (10 bar) KBr se počinje topiti i dolazi do miješanja s uzorkom mikroplastike. Pri tome se mora osigurati da se mikroplastika i KBr pomiješaju homogeno. Nastali pelet se stavlja na držač uzorka i na njega se usmjerava IR zraka. Dio IR zrake se reflektira na nastalom peletu (uzorku) i to zračenje se ne može detektirati. Pa je izlazni signal puno manji nego što je kod analize čistih polimera. Ovom metodom se dobiva bolji uvid u sastav mikroplastike koja često sadrži i nečistoće iz okoliša. Međutim to može biti i nedostatak zato što se dobivaju IR spektri

koji imaju smetnje, odnosno preklapanja podataka uzrokovanih onečišćenjima iz okoliša. Zbog toga je interpretacija takvih spektara puno teža i zahtjeva određeno iskustvo. [2]

Mikroplastične čestice mogu biti vrlo malih veličina pa se one ne mogu analizirati ni pomoću KBr tehnike zbog male prostorne rezolucije. Glavni tehnički problem FTIR spektroskopije je fokusirati IR zraku na vrlo malu točku na uzorku mikroplastike bez gubitka intenziteta. To se postiže ugradnjom Cassegrainovog sustava leća koje se sastoje od kombinacije konveksnih i konkavnih zrcala. IR zračenje ne prolazi kroz uzorak nego se reflektira s njegove površine što rezultira puno većim intenzitetom. Uzorak se postavlja na podesivo postolje i na njega se namjesti IR fokusna točka. Izlazno zračenje se sakuplja i usmjerava na detektor. Najčešće metode koje upotrebljavaju ovu tehniku su ATR-FTIR, mikro-FTIR i FTIR mikroskopija. Spomenute tehnike zahtijevaju analizu u laboratoriju. Pri transportu do laboratorija čestice mikroplastike u uzetom uzorku se međusobno miješaju te uzorak više nije reprezentativan i može davati pogrešne rezultate. Postoji mogućnost da dođe do oštećenja čestica zbog erozije ili akumulacije dodatnog onečišćenja tijekom transporta. Zbog toga se često koriste prijenosni FTIR spektrometri.



Slika 5. Princip rada prijenosnog ATR-FTIR spektrometra

Princip rada ovih spektrometara (**Error! Reference source not found.**) je sličan radu onih ikasnih u laboratoriju, jedino su sve komponente umanjene. Zbog manjih komponenata ovi

uređaji imaju nižu spektralnu rezoluciju i niži omjer signala i šuma. Prijenosni FTIR spektrometri imaju integriranu bazu podataka referentnih spektara zbog čega se pomoću njih može direktno odrediti sastav uzorka na mjestu uzorkovanja. Ova prednost ima i svoj nedostatak zato što mikroplastika u okolišu je često u nekom stupnju degradacije i daje različite spektre od onih referencijskih. Ovaj problem bi se u laboratoriju izbjegnulo pravilnom pripremom uzorka prije analize. Prijenosni spektrometri bi trebali raditi bez pripreme uzorka i trebali bi biti u potpunosti automatizirani. [2] Prijenosni ATR-FTIR spektrometar sadrži iste komponente kao laboratorijski samo su umanjene. Kao detektor se uobičajeno koristi toplinski detektor deuteniranog L-alanina kojem je dodan triglicin sulfat (DLaTGS). Princip rada se temelji na tome da se ATR kristal prisloni na površinu uzorka pri čemu se detektira reflektirano IR zračenje.

3.2.1.2 NIR spektroskopija

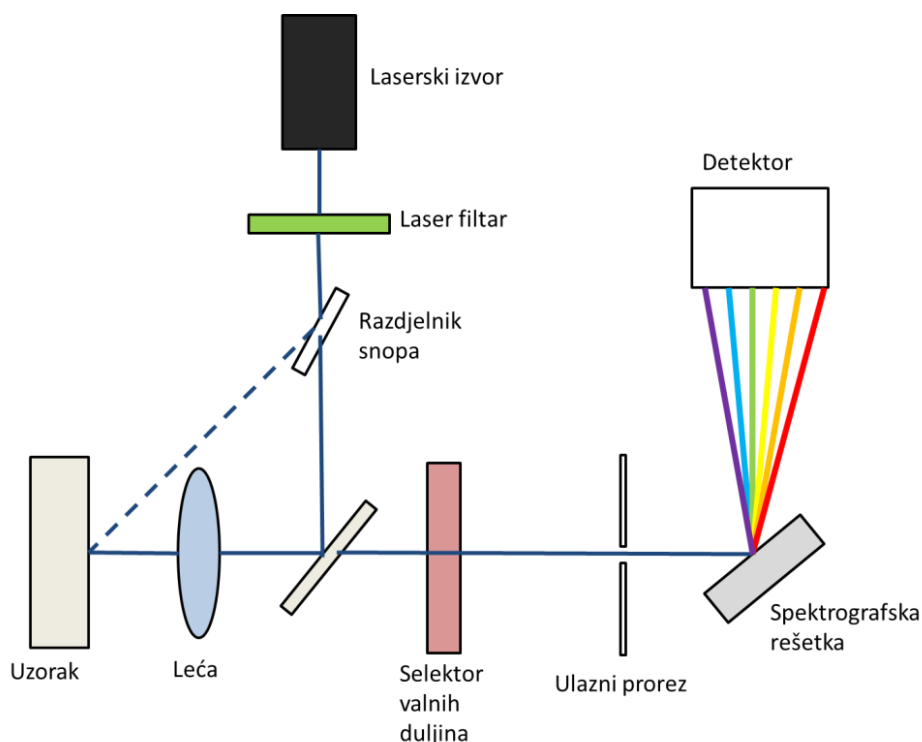
Blisko infracrveno zračenje (NIR) obuhvaća područje elektromagnetskog zračenja valnih duljina 730-2300 nm. U ovom području se pojavljuju vrpce viših tonova i kombinacijske vrpce. Te vrpce viših tonova mnogo su slabije od osnovnih apsorpcijskih vrpca. Najintenzivnije vrpce potječu od vibracija veza C–H (alkani, alkeni, alkini, aromatski spojevi), N–H (amini, amidi), S–H i O–H (karboksilne kiseline i alkoholi). [12] NIR spektroskopija omogućuje analizu uzoraka nekoliko milimetara debljine. Koristi se za praćenje i kontrolu fizikalnih i kemijskih procesa te za brzu kvalitativnu i kvantitativnu analizu spojeva. To je nedestruktivna metoda visoke preciznosti određivanja. Ne zahtjeva posebnu i dugotrajnu pripremu uzorka. Njome se istovremeno često može odrediti više spojeva te nudi mogućnost određivanja fizikalnih i emisijskih svojstava poput: boje, koncentracije, gustoće, veličine čestica i udjela vlage. Nedostaci NIR spektroskopije su to što je vremenski ovisna, teško je umjeravanje i teže čitanje dobivenih spektara. NIR spektri imaju vrpce koje su manje informativne te je njihova obrada vrlo komplicirana i potrebno je koristiti multivarijatne metode analize podataka. [13]

3.2.2 Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija koristi karakterističan Ramanov spektar za identifikaciju mikroplastike. [1] Ramanova spektrometrija se temelji na mjerenju Ramanovog raspršenog zračenja koje nastaje kada se molekule uzorka ozrače prikladnim monokromatskim svjetlom (500-800 nm). Ramanovo raspršenje uključuje neelastičan sudar molekule i fotona pri kojem

dolazi do promjene energije. Elastičnim sudarom molekule i fotona nastaje Rayleighovo raspršenje koje se mora ukloniti od Ramanovog. Ramanovo raspršenje je mali dio (<1%) ukupno raspršenog zračenja. Promjena energije koja nastaje prilikom raspršenja može biti pozitivna, tj. ima manju frekvenciju (Stokesova linija) ili negativna, tj. ima veću frekvenciju (anti-Stokesova linija). Ukoliko odlazeći foton ima manju energiju od dolazećeg to znači da je sustavu predao energiju (Stokesovo zračenje) ili u suprotnom slučaju ima manje energije (anti-Stokesova linija). Da bi molekule u Ramanovom spektru bile aktivne pri nekoj vibraciji mora se mijenjati polarizabilnost molekule. Polarizabilnost molekule se postiže pri djelovanju električnog polja.

Standardni Ramanov spektrometar (Slika 6.) se sastoji od: laserskog izvora zračenja (argonski ionski laser ili kriptomski ionski laser), ćelije za uzorak, leća, selektora valnih duljina, detektora i sustava za obradu signala. Raspršeno zračenje se mjeri pod kutom (najčešće 90°) prema upadnom zračenju. Valna duljina izvora zračenja fotona je važan parametar analize te se mora izabrati tako da uzrokuje što manji fotoraspad uzorka, što manju fluorescenciju i apsorpciju. Selektori valnih duljina moraju postizati potrebnu rezoluciju (5 cm^{-1}) i odvajati relativno slabo Ramanovo raspršeno zračenje od Rayleighova zračenja. Kao detektori se najčešće koriste fotomultiplikatorske cijevi.



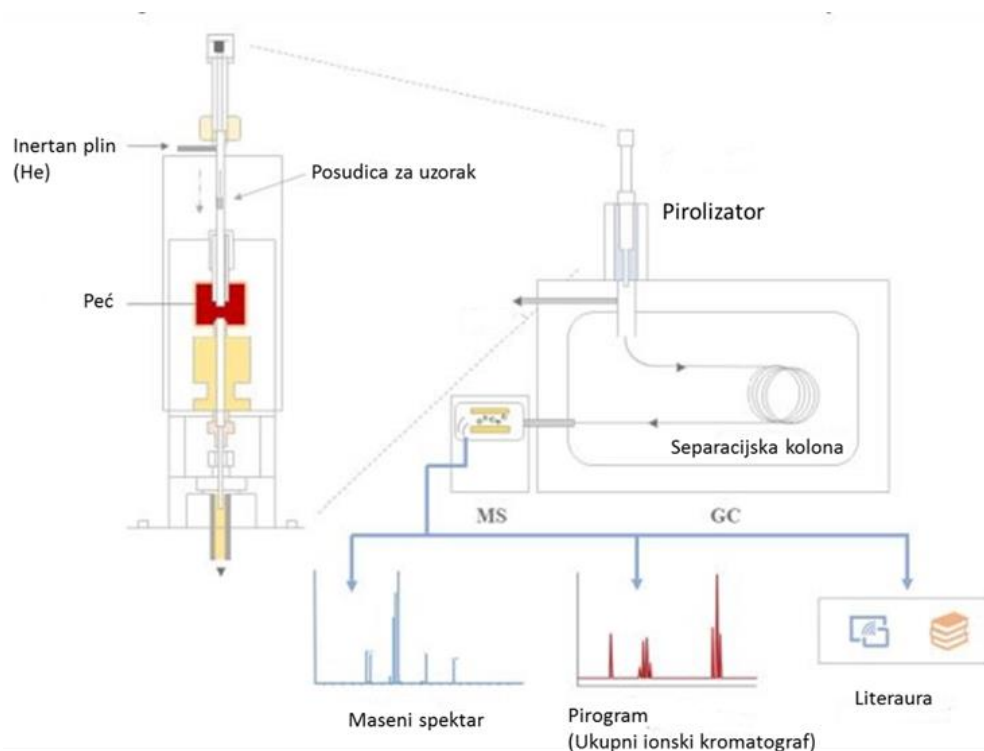
Slika 6. Shema standardnog Ramanovog spektrometra

Kada govorimo o primjeni u kvantitativnoj i kvalitativnoj analizi Ramanova spektroskopija ima određene prednosti i mane. Ima sličnosti sa infracrvenom spektroskopijom zbog pojava vibracija. Zajedničke prednosti su visoka selektivnost i reproducibilnost, analiza je uglavnom nedestruktivna, mogu se analizirati male količine uzorka, potrebna je minimalna priprema uzorka prije analize i kratko je vrijeme prikupljanja vibracijskog spektra. Vibracijska spektroskopija se lako automatizira te je pogodna za rutinsku analizu. Prednosti Ramanove spektroskopije nad IR spektroskopijom su šira spektralna pokrivenost, bolja rezolucija i male smetnje koje uzrokuje voda. Signal Ramanovog raspršenja se može obuhvatiti u jednom spektru, dok se IR spektar mora podijeliti na nekoliko područja, pa je oprema kod Ramanove spektroskopije jeftinija i jednostavnija. Kod IR zračenja voda uzrokuje znatne smetnje u spektrima zato što je polarna molekula i molekulske vibracije uzrokuju veliku promjenu dipolnog momenta. Zbog promjena polarizabilnosti, voda kod Ramanovog spektra ne uzrokuje velike smetnje. Zbog toga se Ramanovo raspršenje može mjeriti kod vlažnih uzoraka. [1,2] Specifična prednost Ramanove spektroskopije je što može fokusirati laser na mali volumen uzorka, a to se pod povoljnim uvjetima može učiniti i unutar živog organizma. [14] Za analizu je potrebna mala količina uzorka, a mogu se analizirati vrlo male čestice ($<10\ \mu\text{m}$). [1] Prednost visoke rezolucije može se iskoristiti da se zaobiđu problemi kod uzoraka mikroplastike koji imaju istaložene čestice na površini ili djelomičnu degradaciju površine. [2] Ramanova spektroskopija se koristi za izradu 2D slika nehomogenih uzoraka lažno obojenih prema kemijskom sastavu. Kombinacija Ramanove spektroskopije i mikroskopije atomskih sila je jedna od najboljih metoda za analizu materijala zbog istovremenog slikanja na nanoskali i kemijske analize. [15] Kod Ramanovih mjerenja glavni problem predstavlja visoka razina fluorescencije koja prekriva Ramanove linije u spektru. Ovo se može izbjeći pomicanjem valne duljine lasera u NIR spektralno područje. Kada je fluorescencija uzrokovana nečistoćama u uzorku moguće je povećati vrijeme izlaganja i nadati se učinku laserskog izbjeljivanja, odnosno laserom inducirana razgradnja nečistoća u uzorku će smanjiti fluorescenciju. [2] Međutim, laser može izazvati i razgradnju samog uzorka.

3.2.3 Plinska kromatografija sa spektrometrijom masa

Plinska kromatografija u kombinaciji sa spektrometrijom masa (GC/MS) je često primjenjivana i dinamična tehnika za svakodnevnu analizu raznih hlapljivih onečišćujućih spojeva zbog svoje osjetljivosti i visoke prilagodljivosti. Kromatografijom se spojevi prisutni

u uzorku separiraju, a spektrometrijom masa zatim identificiraju. Ovom tehnikom se najčešće identificiraju: alkani, policiklički aromatski ugljikovodici (PAH), ftalati, poliklorirani bifenili (PBC), dioksini itd. [16]



Slika 7. Shema Py-GC/MS uređaja s kontinuiranim pirolizatorom

Piroliza u kombinaciji s GC/MS je najučinkovitija metoda za identifikaciju i kvantifikaciju mikroplastike. Uzorak se pod visokom temperaturom (400-1400 °C) razgrađuje u pirolizatoru. Iz primarne makromolekule nastaju karakteristični produkti pirolitičke razgradnje koji se pomoću inertnog plina (najčešće helij) i niskog tlaka prenose u plinski kromatograf. U kromatografu se separiraju pomoću silikonske kapilarne kolone. Najčešće reakcije koje se odvijaju tijekom razgradnje su depolimerizacija, cijepanje lanca, cijepanje bočnih skupina, reakcije oksidacije i ciklizacije. Toplinska degradacija se najviše temelji na strukturi analiziranih molekula i posljedično na snazi njihovih molekularnih veza te sposobnosti stvorenih slobodnih radikala da stvaraju stabilne spojeve. Nakon separacije komponenata u koloni, komponente se identificiraju spektrometrom masa gdje se dobivaju karakteristični spektri za analizirane komponente. Dobiveni spektri masa se uspoređuju sa onim poznatima iz literaturnih izvora te se na temelju toga identificiraju spojevi od kojih je sastavljen uzorak. [16] Prema metodi zagrijavanja, prilikom pirolize može se primijeniti: kontinuirani pirolizator (pirolizator s peći/mikro peći) ili pulsni pirolizator. [2] Kontinuirani pirolizatori su danas najviše u upotrebi. Sastoje se od kvarcne peći koja ima sustav za brzo

grijanje i hlađenje te senzore pomoću kojih se mogu lako održavati odgovarajući uvjeti za pirolitičku razgradnju. Posudica s uzorkom se slobodno ispušta u središte vertikalne peći pirolizatora i na taj način se izbjegava predgrijavanje. Također uklanja se kisik prije zagrijavanja pa nema reakcija oksidacije. Kontinuirani pirolizatori imaju veći kapacitet i bolju reproducibilnost (Slika 7.). [16]

Spektrometrija masa (MS) je analitička metoda u kojoj se molekule ioniziraju te razdvajaju na temelju njihovih masa. Primjenjuje se za određivanje relativnih molekulskih masa iz kojih se onda može odrediti struktura molekula. Ionizacija uzorka se postiže bombardiranjem molekula uzorka u plinovitom stanju u vakuumu snopom elektrona visoke energije. Sudarom tih elektrona i molekule dolazi do izbijanja elektrona iz molekule te nastaju pozitivni molekulski ioni. Suvišak vibracijske energije koju molekulski ion primi uzrokuje fragmentaciju. Fragmentacija je karakteristična za strukturu analizirane molekule. Ionizacijske tehnike koje se najčešće koriste su elektronsprej ionizacija (ESI), kemijska ionizacija kod atmosferskog tlaka (APCI) i fotoionizacija kod atmosferskog tlaka (APPI). Fragmenti i molekulski ioni se ubrzavaju kroz magnetsko polje pri čemu dolazi do raspodjele ovisno o njihovoj masi, naboju i brzini. Fragmenti manje mase su više otklonjeni od fragmenata veće mase. Ioni na kraju dolaze u sakupljač gdje se detektiraju. Dobiva se spektar masa koji se prikazuje grafički ili tablično. Najučestaliji (najintenzivniji) pik u spektru se naziva osnovni pik i njemu se propisuje intenzitet od 100%. Osnovni pik se koristi kao standard prema kojem se izražava udio ostalih signala. Često se koriste kvadruplioni analizatori masa u kojima dolazi do razdvajanja iona. Sastoje se od četiri štapića koji stvaraju oscilirajuće električno polje. Ioni nastali u ionizacijskoj komori dovode se u evakuirani prostor između štapića. Ioni s određenim omjerom mase i naboja prolaze kroz električno polje i usmjeravaju se na detektor. Nakon analizatora masa, ioni dolaze na detektor. Kao detektor se koristi električno pojačalo i mikrokanalna ploča. Podaci u masenom spektru su karakteristični za strukturu promatrane molekule i ne ovise prijelazima između energetske stanja. [17,18]

Tijekom analize uzoraka iz okoliša, uzorci mogu imati vrlo složen sastav, pa je priprema uzorka za analizu vrlo bitan korak prije same analize. Kod GC-MS analize, uzorak se može analizirati direktno ili indirektno. Direktna analiza se sastoji od homogenizacije cijele matrice uzorka. Indirektna analiza uključuje nekoliko metoda separacije radi izdvajanja plastične čestice od ostatka uzorka. Py-GC/MS tehnikom je omogućena direktna analiza male količine uzorka (5-200 μm) bez potrebe za pripremom uzorka prije analize. Ova tehnika omogućuje određivanje kemijskog sastava mikroplastike. [2] Indirektnom analizom se plastične čestice od ostatka uzorka izdvajaju ekstrakcijom u pogodnom organskom otapalu

(najčešće u diklormetanu). [16] Tablica 2. prikazuje pirolitičke produkte nastale degradacijom osnovnih polimera plastike pri temperaturi od 700 °C. Poznavanjem produkata koji nastaju pirolitičkom degradacijom polimera je lakše odrediti sastav mikroplastike koja je često smjesa više polimera.

Tablica 2. Karakteristični produkti nastali pirolizom polimera plastike pri 700 °C

Polimer	Pirolitički produkti
Polietilen (PE)	α,ω -dialkani; α -alkeni; n-alkani
Polipropilen (PP)	2-metil-1-penten, 2,4-dimetil-1-hepten, 2,4,6-trimetil-1-nonen, 2,4,6,8-tetrametil-1-undeken
Polistiren (PS)	Stiren, benzen, toluen, α -metilstiren, 1,2-difeniletilen, stilben, bibenzil
Polivinil klorid (PVC)	Klorovodik, benzen, toluen, stiren, naftalen
Polietilen tereftalat (PET)	Benzen, acetofenon, benzojeva kiselina, tereftalatna kiselina, bifenil, <i>p</i> -diacetilbenzen

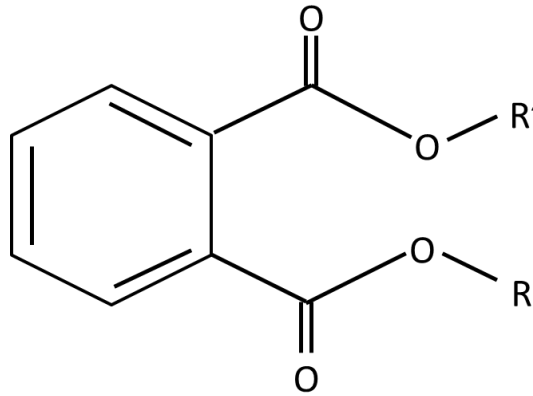
Postoje i jednostavnije termoanalitičke metode od Py-GC/MS. U ovim metodama se termogravimetrijska analiza (TGA) kombinira s plinskom kromatografijom, FTIR-om ili spektrometrijom masa (MS). [19] TGA-FTIR i TGA-MS analizatori su korišteni za identifikaciju hlapljivih proizvoda toplinske razgradnje drvnog otpada, goriva dobivenog iz otpada, otpadne plastike i otpadnih guma. [20] Pomoću ovih metoda može se određivati i mikroplastika. Polimeri polivinil klorid (PVC), poliamid (PA) i polistiren (PS) mogu se kvantitativno odrediti pomoću TGA-FTIR, dok polipropilen (PP), polietilen (PE) i polietilen tereftalat (PET) nije moguće odrediti. [21] Termogravimetrijske metode se temelje na strukturnim informacijama o produktima razgradnje specifičnima za polimere. Ovo je značajno zato što se često kemijska struktura polimera često razlikuje od kemijske strukture matrice okoliša. [19] Toplinska ekstrakcijsko-desorpcijska plinska kromatografija sa spektrometrijom masa (TED-GC/MS) je analitička metoda u dva koraka idealna za analizu polimera i produkata degradacije. U prvom koraku se uzorak toplinski razgrađuje u termogravimetrijskom analizatoru (TGA). Nastali plinski produkti se selektiraju plinskom kromatografijom i identificiraju spektrometrom masa. Kod ove metode nema predselekcije mikroplastike kao kod Py-GC/MS. [1]

3.2.4 Analiza aditiva

Plastika ima svojstvo da koncentrira i transportira razne spojeve, uključujući i one toksične, koji mogu biti dodani tijekom proizvodnje kao aditivi ili adsorbirani na nju kada se nalazi u okolišnim uvjetima. Kao aditivi se koriste brojni organski spojevi pomoću kojih se mijenjaju karakteristike konačnog proizvoda, poput: boje, veće otpornosti na temperaturu, veće fleksibilnosti i mehaničke otpornosti. U nekim slučajevima aditivi mogu činiti i do 50% konačnog sastava plastike. [2] Najčešći aditivi su: ftalati (PAE), bisfenol A (BPA), perfluoralkilni spojevi (PFAS), nonilfenoli (NP), bromirani retardanti plamena (BFR) itd. Ovi spojevi su vrlo toksični.

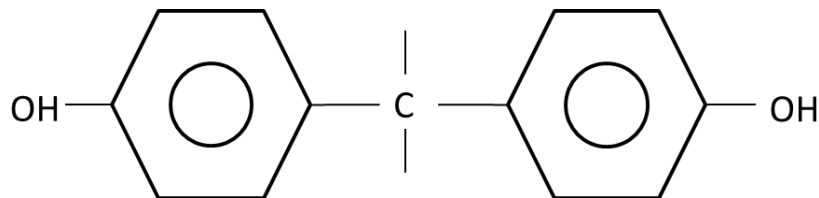
Plastika ima svojstvo da adsorbira štetne tvari iz okoliša. Polietilen ima veći afinitet prema adsorpciji PCB i fenantrena nego polipropilen. Hidrofobne onečišćujuće tvari prisutne u okolišu su najčešće u obliku složenih smjesa te se one adsorbiraju na plastiku različitim mehanizmima što onda dovodi do različitog transporta i kasnije desorpcije. Na taj način se onečišćujuće tvari putem mikroplastike prenose na velike udaljenosti od mjesta emisije i ulaze u hranidbeni lanac. Najčešće onečišćujuće tvari su poliklorirani bifenoli (PBC) i organoklorovi pesticidi (OCP). Oni se lako bioakumuliraju i biomagnificiraju u hranidbenom lancu. Policiklički aromatski hidrokarbonati se uglavnom ispuštaju u okoliš izgaranjem fosilnih goriva ili biomase te izlijevanjem nafte i njezinih derivata. [2]

Ftalati je skraćeni naziv za skupinu organskih spojeva poznatih kao esteri ftalne kiseline (Slika 8.). Ftalati su plastifikatori koji se primarno koriste u proizvodnji PVC plastike. Koriste se i u proizvodnji ostalih proizvoda kao što je kozmetika, boje, premazi za papir itd. Pripremaju se esterifikacijom ftalatne kiseline i alkohola pri čemu može nastati širok raspon estera što ovisi o upotrebljenom alkoholu. Kod proizvodnje PVC uglavnom se koriste alkoholi duljine lanca C₆-C₁₃. Duljina lanca alkohola utječe na svojstva plastifikatora pa se povećanjem lanca smanjuje hlapljivost i viskoznost te raste fleksibilnost pri niskim temperaturama i otpornost na UV zračenje. Ftalati male molekulske mase (poput dimetilftalata i dietilftalata) se koriste u proizvodima za osobnu njegu, kozmetici i proizvodima za čišćenje. Najviše ftalata u okoliš dospijeva sa plastičnog otpada gdje se oni polako otpuštaju u okolinu zbog djelovanja vanjskih uvjeta. Razlog laganom otpuštanju u okoliš je to što sa polimernim materijalom nisu kemijski povezani te se lako prenose u vodu, tlo i zrak. Ftalati su slabo topivi u vodi pa se većinom koncentriraju u tlu i zraku. Biljke često apsorbiraju ftalate iz tla i unose ih u prehrambeni lanac. [22] Ftalati su jedni od najčešće identificiranih postojanih onečišćujućih tvari u okolišu.



Slika 8. Kemijska struktura ftalata

Bisfenol A (BPA) je skraćeni naziv za 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan (Slika 9.). To je organska molekula s dvije fenolne skupine koja ima formulu $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$. BPA je bezbojna krutina pri temperaturi od 20 °C, topiv je u organskim otapalima, a u vodi slabo. BPA se koristi u proizvodnji polikarbonatne plastike i epoksidnih smola. Polikarbonatna plastika se nalazi u različitim ambalažama za hranu. [23] BPA se također koristi u proizvodnji usporivača plamena i u proizvodnji tetrabrombisfenola-A (TBBPA). [2] BPA djeluje na hormonski sustav tako da oponaša strukturu estrogena i onda se veže na njegove receptore. Ljudi su izloženi BPA u velikim količinama svakog dana. [23]



Slika 9. Kemijska struktura bisfenola A

NP je kratica za veliku skupinu izomernih fenolnih spojeva. Najviše korišteni spoj je 4-nonilfenol. Nonilfenol etoksilati se koriste kao surfaktanti, detergentski i disperzanti. U otpadnim vodama se nalaze velike količine NP spojeva. Nonil fenoli nastaju i sekundarnim reakcijama neizreagiranih spojeva, poput trifenol fosfata ili biodegradacijom nonilfenol etoksilata. [2,24]

Perfluoralkilni spojevi je skupni naziv za grupu spojeva koji sadrže perfluoroktan sulfonate (PFOS) i perfluoroktansku kiselinu (PFOA). Ovi spojevi imaju veliku termičku, kemijsku i biološku inertnost te su većinom hidrofobni ali i lipofobni. PFAS se najviše koriste

u proizvodnji polimera te se nalaze u metalnim oblogama, pjenama za gašenje požara, papiru, posuđu, tekstilu, površinskim premazima, insekticidima, sredstvima za čišćenje, impregnacijskim sredstvima itd. Najviše se ispuštaju u okoliš tijekom proizvodnje i upotrebe fluorovih polimera te se pomoću zraka i vode mogu prenositi na velike udaljenosti. Vrlo su postojani zbog perfluoriranih polimernih lanaca koji se sporo razgrađuju pod djelovanjem okolišnih uvjeta. Nakon PFOS, perfluoroktanska kiselina i perfluorheksanska kiselina su najzastupljenije u okolišu. [2,25]

Poliklorirani bifenili (PCB) su sintetski organski spojevi dobiveni kloriranjem bifenila. PCB su kemijski i biološki vrlo stabilni: ne podliježu lako degradaciji te se stoga koriste za električnu opremu i kao usporivači plamena. Ujedno su toksični i kancerogeni spojevi. [2,26]

Organoklorovi pesticidi (OCP) su sintetski spojevi koji su hidrofobni i kemijski stabilni. Zabranjeni su za proizvodnju i upotrebu u većini zemalja zbog velike postojanosti, biomagnifikacije i mogućnosti transporta na velike udaljenosti. Pesticid diklorodifeniltrikloroetan (DDT) je jedan od najviše korištenih pesticida u poljoprivredi i protiv štetnika koji uzrokuju tropske bolesti (malarija i lišmanijaza). Ostali poznatiji pesticidi su: diklorodifenildikloroetan (DDD), diklorodifenildikloroeten (DDE), heksaklorbenzen (HCB), heksaklorocikloheksan (HCH). DDT se može razgraditi na DDD ili DDE pod djelovanjem vanjskih uvjeta. HCB se ispušta u okoliš tijekom nepotpunog izgaranja otpada u spalionicama i kao nusprodukt industrijskih procesa te se koristi kao fungicid u nekim zemljama. HCH se može naći u mikroplastici ali većinom u manjim koncentracijama. Razlog tomu je manja hidrofobnost i viši tlak para od PCB. HCH ima manju sposobnost bioakumulacije od drugih organoklorovih spojeva. Koncentracije organoklorovih spojeva poput dieldrina i klordana u mikroplastici su uglavnom jako male. [2,26,27]

Postoji nekoliko metoda za identifikaciju i kvantifikaciju spojeva koji su dodani plastici kao aditivi. Koncentracije tih spojeva su relativno male pa se analize provode na metodama niskih granica detekcije. Prije početka analize organskih spojeva potrebna je ekstrakcija iz uzorka mikroplastike. To se najčešće radi tako da se organski spojevi otope u pogodnom otapalu. Postoji vrlo malo analiza koje mogu identificirati i kvantificirati aditive i adsorbirane organske spojeve u mikroplastici bez prethodne ekstrakcije. Metode koje se upotrebljavaju su: natapanje ili maceracija, ultrazvuk, Soxhlet sustav i ubrzana ekstrakcija otapalom. Natapanje ili maceracija uključuje miješanje uzorka mikroplastike sa otapalom određeno vrijeme. Kao otapala se mogu koristiti heksan, aceton, acetonitril, metanol. Ekstrakcija ultrazvukom uključuje upotrebu ultrazvučne kade. Ultrazvučna kada je uređaj koji koristi ultrazvuk za otapanje čvrstih čestica u kapljevitom otapalu. Ultrazvuk koji se koristi je

niske frekvencije i ne smije se koristiti duže od 30 minuta zato što ultrazvuk visoke frekvencije može razgraditi organski uzorak. Kod Soxhlet sustava postoji otapalo u tikvici s okruglim dnom koje se zagrijava i isparava kroz prenosnicu do cijevi kondenzatora. Kondenzirano otapalo ispunjava komoru u kojoj se nalazi mala posudica napravljena od papira, keramike ili stakla s dnom od sinteriranog stakla. Posudica sadrži uzorak mikroplastike koji se ekstrahira u otapalu i prenosi u donju okruglu tikvicu. Ovaj refluks se ponavlja više puta te se na kraju nakon nekog vremena dobiju ekstrahirani spojevi bez prisutnosti matrice. Ubrzana ekstrakcija otapalom je tehnika za ekstrakciju iz čvrstih uzoraka upotrebom pogodnog otapala pri povišenim temperaturama i tlakovima. Ovom metodom se može paralelno ekstrahirati više uzoraka. Filtriranje i čišćenje otapala može se postići u jednom koraku kao dio procesa ekstrakcije otapala. [2]

Nakon ekstrakcije slijedi čišćenje uzorka od neželjenih tvari. Čišćenje je najviše potrebno prije tekućinske ili plinske kromatografije kako ne bi došlo do oštećenja ili onečišćenja kolona i detektora. Također onečišćenja uzrokuju kromatograme iz kojih je teško odrediti sastav i količinu traženih spojeva. Procesi pročišćavanja se dijele na adsorpcijsku kromatografiju i kemijske postupke. Kod adsorpcijske kromatografije najčešće se koriste kolone od stakla ili inertnog materijala. Ekstrakt se dodaje na vrh kolone te prolazi kroz kolonu zbog djelovanja gravitacije ili niskog tlaka. Pročišćeni ekstrakt se skuplja na dnu kolone. Često se za proces pročišćavanja koristi tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC). HPLC se bazira na različitoj polarnosti analita, adsorbensa i otapala. Silikagel je najčešći adsorbens, a manje se koristi aluminijev oksid, magnezijev silikat, aktivni ugljen i dijatomejska zemlja. Kao otapala (mobilna faza) se najčešće koriste heksan, diklorometan, aceton i metanol. Kod kemijskih postupaka pročišćavanja najčešće se koristi kalijev hidroksid ili sumporna kiselina. Nakon pročišćavanja često je potrebno ispiranje vodom kako ostaci kiseline ne bi oštetili kromatografsku kolonu. Također neki aditivi (poput kloriranih pesticida i PAH) mogu reagirati s sumpornom kiselinom i na taj način uništiti analit. Ova metoda je unatoč svojim nedostacima brza i jeftina. [2,27,28]

Postoji nekoliko metoda za analizu toksičnih spojeva koji se adsorbiraju na površinu mikroplastiku ili se dodaju kao aditivi prilikom proizvodnje plastike. Ne postoji uobičajen postupak za identifikaciju i kvantifikaciju aditiva mikroplastike iz uzorka koji može biti uzet na različitim mjestima: more, tlo, sediment, plaža, zrak... Koncentracije tih tvari su uglavnom vrlo male pa se analiza mora provoditi pomoću osjetljivih instrumenata. Najčešće tehnike za identifikaciju su kromatografija i spektrometrija masa. [2] Kromatografija se temelji na separaciji različitih komponenata između mobilne i stacionarne faze. Uglavnom se koristi

plinska kromatografija. Glavni dijelovi plinskog kromatografa su mobilna faza (plin), injektor uzorka, kromatografska kolona i detektor. Izbor detektora se temelji na njegovoj selektivnosti i osjetljivosti. Kod analize aditiva u mikroplastici često se koristi plinska kromatografija u kombinaciji sa spektrometrom masa (GC/MS). Kao ostali detektori se mogu koristiti detektor skupljanja elektrona (EDS) i plamenom ionizirajući detektor (FID). [17] HPLC je također bitna tehnika kod analize organskih onečišćujućih tvari te se često kombinira sa spektrometrijom masa. Ostali detektori poput detektora fluorescencije (FD) i niza dioda su dosta efikasni za analizu polikloriranih aromatskih ugljikovodika (PAH). Detektor sakupljanja elektrona (EDS) je selektivni detektor sa komorom koja sadrži dvije elektrode i izvor radijacije. Ovaj detektor hvata elektrone određenih funkcionalnih grupa (poput bromida i klorida). OCP spojevi koji se nalaze u mikroplastici se lako mogu kvantificirati pomoću GC-EDS tehnike. Detektor plamene ionizacije (FID) detektira ugljikove atome koji se nalaze u molekuli. FID prati promjenu struje nakon pirolize organskih molekula. Uglavnom se koristi za analizu *n*-alkana i ftalata u plastičnom otpadu. Detektor s nizom dioda (DAD) se najčešće koristi kod HPLC-a zbog velikog raspona analize organskih spojeva i jednostavnosti upotrebe. Detektori fluorescencije se također koriste kod HPLC-a mjerenjem fluorescencije. Ovi detektori imaju veću osjetljivost od UV/Vis detektora i nedostatak im je što su ograničeni na spojeve koji stvaraju fluorescenciju. [2] Tablica 3. prikazuje primjere nekih analitičkih postupaka identifikacije i kvantifikacije aditiva i tvari adsorbiranih na mikroplastiku.

Tablica 3. Postupci analize aditiva i adsorbiranih onečišćujućih tvari

Analit	Ekstrakcija	Kolona	Oprema za analizu
PCB, PAH, OCP	Soxhlet sustav	Silikagel	GC/MS
PCB, PAH, DDT	Maceracija	Silikagel	GC/MS/MS, GC-EDS
PCB, DDT, HCH	Maceracija	Silikagel	GC/MS, GC-EDS
PCB, PAH, OCP	Soxhlet sustav, natapanje	Aluminijev oksid, magnezijev silikat	GC/MS, GC-EDS
BPA, NP, PCB	Natapanje	-	LC/MS/MS, GC/MS
PFAS	Ultrazvučna ekstrakcija	-	LC/MS/MS
NP	Natapanje	-	HPLC-FD
BPA, NP	Natapanje	-	HPLC-FD

4 ZAKLJUČAK

Mikroplastika je globalni ekološki problem zbog svoje sveprisutnosti i štetnog utjecaja na zdravlje i okoliš. Objavljeni su mnogi znanstveni radovi koji se bave identifikacijom i kvantifikacijom mikroplastike u okolišnim uzorcima. Mikroplastika se često nalazi u različitim matricama uzorka te je potrebno obratiti pozornost na pravilno izvođenje uzorkovanja i pripremu uzorka za analizu. Veliki problem kod uzorkovanja, pripreme uzorka i analize uzorka predstavlja mala veličina čestica mikroplastike. S obzirom na navedeno, mikroplastiku je moguće lako zamijeniti drugim organskim tvarima te su zbog toga metode vizualne analize i optičke mikroskopije sklone pogreškama.

U ovom radu su predstavljene najčešće metode analize. Najbolji se rezultati postižu kombinacijom metoda. Kombinacija SEM-EDS sa spektrometrijskim metodama poput Ramanove spektroskopije i FTIR-a daje najbolje rezultate prilikom identifikacije mikroplastike. Pomoću SEM-a je moguće odrediti specifičnu strukturu površine, boju, veličinu i oblik čestica mikroplastike. Spektrometrijskim metodama se određuje kemijski sastav polimera koji čine mikroplastiku. FTIR i Ramanova spektroskopija su međusobno komplementarne tehnike za analizu mikroplastike. FTIR-om se mogu analizirati veće čestice ($<100 \mu\text{m}$), a Ramanovom spektroskopijom čestice manje veličine ($<10 \mu\text{m}$). Kromatografske metode su alternativa spektroskopskim metodama te se primjenjuju za analizu mikroplastike u različitim matricama. Najčešće se plinska kromatografija kombinira s spektrometrijom masa (GC/MS). Py-GC/MS je jedna od najboljih kromatografskih metoda za identifikaciju i kvantifikaciju mikroplastike koja daje informacije o kemijskom sastavu preko produkata nastalih pirolizom uzorka. Međutim, kromatografske metode se najčešće koriste pri analizi aditiva te adsorbiranih onečišćujućih tvari. Kvantifikacija aditiva može biti otežana zbog malih koncentracija u uzorcima. Sve ove metode imaju prednosti i mane te se zbog toga za najprecizniju i najtočniju analizu one kombiniraju.

5 LITERATURA

1. M. Miloloža, D. Kučić Grgić, T. Bolanča, Š. Ukić, M. Cvitanović, V. Očelić Bulatović, D.D. Dionysiou, H. Kušić., Ecotoxicological assessment of microplastic in freshwater sources – a review, *Water* **13** (2021) 56
2. T.P.A. Rocha-Santos, A.C. Duarte, *Characterization and analysis of microplastic*, Elsevier, Amsterdam, 2017.
3. V.C. Shruti, F. Perez-Guevara, P.D. Roy, G. Kutralam-Muniasamy, Analyzing microplastic with Nile Red: emerging trends, challenges and prospects, *Journal of Hazardous Materials* **423** (2022) 127-171
4. A. Tirkley, L. Sheo Bachan Upadhyay, *Microplastic: An overview on separation, identification and characterization of microplastic*, *Marine Pollution Bulletin*, **170** (2021) 112-604
5. M. Bolgar, J. Hubball, J. Groeger, S. Meronek, *Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives*, CRC Press, Boca Raton, 2015.
6. J.A. Gonzalez-Perez, N.T. Jimenez-Morillo, J.M. de la Rosa, G. Almendros, F.J. Gonzalez-Vila, Pyrolysis-gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry of polyethylene, *Journal of Chromatography A* **1388** (2015) 236-243
7. P. Kusch, G. Knupp, A. Morrisson, *Analysis of synthetic polymers and copolymers by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry*, u: R.K. Bergg (ur.), *Horizons in polymer research*, Nova Science Publisher Inc., New York, 2005
8. M. Cole, P. Lindeque, C. Halsband, T.S. Galloway, *Microplastics as contaminants in the marine environment: a review*, *Marine Pollution Bulletin* **62** (2011) 2588-2597
9. V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R.C. Thompson, M. Thiel, *Microplastic in the marine environment: a review of methods used for identification and quantification*, *Environmental Science Technology* **46** (2012) 3060-2075
10. V. Kazmiruk, *Scanning Electron Microscopy*, InTech, Rijeka, 2012.
11. S. Mađerić, *FT-IR analiza polimernih materijala, završni rad*, Kemijsko- tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2016.
12. D.A. Burns, E.W. Ciurczak, *Handbook of near infrared analysis*, 3. izd., Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2008.
13. J. Workman, L. Weyer, *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2008.

14. R. Smith, K.L. Wright, L. Ashton, Raman spectroscopy: an evolving technique for live cell studies, *Analyst* **141** (2016) 3590-3600
15. T. Schmid, L. Opilik, C. Blum, R. Zenobi, Nanoscale chemical imaging using tip-enhanced raman spectroscopy: a critical review, *Angewandte Chemie International Edition* **52** (2013) 5940-5954
16. N.M. Ainali, D. Kalanoris, A. Kontogiannis, E. Evgenidou, G.Z. Kyzas, X. Yang, D.N. Bikiaris, D.A. Lambropoulou, Microplastic in the environment: sampling, pretreatment, analysis and occurrence based on current and newly-exploited chromatographic approaches, *Science of The Total Environment* **794** (2021) 148-725
17. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, 6. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1999.
18. F. Rouessac, A. Rouessac, *Chemical analysis, modern instrumentation methods and techniques*, Wiley and Sons, Chichester, 2000.
19. C. Goedecke, D. Dittmann, P. Eisentraut, Y. Wiesner, B. Schartel, P. Klack, U. Braun, Evaluation of thermoanalytical methods equipped with evolved gas analysis for the detection of microplastic in environmental samples, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **152** (2020) 104961
20. S. Singh, C. Wu, P.T. Williams, Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **94** (2012) 99-107
21. J. Yu, P. Wang, F. Ni, J. Cizdziel, D. Wu, Q. Zhao, Y. Zhou, Characterization of microplastic in environment by thermal gravimetric analysis coupled with fourier transform infrared spectroscopy, *Marine Pollution Bulletin* **145** (2019) 153-160
22. V. Prevarić, M. Sigurnjak Bureš, M. Cvetnić, M. Miloloža, D. Kučić Grgić, M. Markić, K. Bule, M. Milković, T. Bolonča, Š. Ukić, The problem of phthalate occurrence in aquatic environment: a review, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **35** (2021) 81-104
23. R. Janda, Š. Ukić, N. Mikulec, K. Vitale, Bisphenol A – an environmental and human threat, *Agriculturae Conspectus Scientificus* **86** (2021) 295-304
24. A. Careghini, A.F. Mastorgio, S. Saponaro, E. Sezenna, Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediment and food: a review, *Environmental Science pollution Research* **22** (2015) 5711-5741
25. A.C. Alder, J. van der Voet, Occurrence and point source characterisation of perfluoralkyl acids in sewage sludge, *Chemosphere* **129** (2015) 62-73

26. K.C. Jones, P. de Voogt, Persistent organic pollutants (POPs): states of the science, *Environment Pollution* **100** (1999) 209-221
27. Y. Ogata, H. Takada, K. Mizukawa, H. Hirai, S. Iwasa, S. Endo, Y. Mato, M. Saha, K. Okuda, A. Nakashima, M. Murakami, N. Zurcher, R. Booyatumanondo, M.P. Zakaria, L.Q. Dung, M. Gordon, C. Miguez, S. Suzuki, C. Moore, H.K. Karapanagioti, S. Weerts, T. McClurg, E. Burres, W. Smith, M.V. Velkenburg, J.S. Lang, R.C. Lang, D. Laursen, B. Danner, N. Stewardson, R.C. Thompson, International pellet watch: global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCB, DDT, and HCHs, *Marine Pollution Bulletin* **58** (2009) 1437-1446
28. K. Robards, P.R. Haddad, P.E. Jackson, *Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods*, Elsevier, London, 2004.
29. V. Lang, Polychlorinated biphenyls in the environment, *Journal of Chromatography* **595** (1992) 1-43
30. Y.K. Song, S.H. Hong, M. Jang, G.M. Han, M. Rani, J. Lee, Won Joon, A comparasion of microscopic and spectroscopic identification methods do analysis of microplastics in enviroment samples, *Marine Pollution Bulletin* **93** (2015) 202-209
31. J.-L. Xu, K.V. Thomas, Z. Luo, A.A. Gowen, FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: state of the art, challenges and prospects, *Trends in Analytical Chemistry* **119** (2019) 115629
32. F. Akoueson, C. Chbib, S. Monchy, I. Paul-Pont, P. Doyen, A. Dehaut, G. Duflos, Identification and quantification of plastic additives using pyrolysis-GC/MS: a review, *Science of The Total Environment* **773** (2021) 145073
33. S. Onoja, H.A. Nel, M. Abou-Elwafa Abdallah, S. Harrad, Microplastic in freshwater sediment: Analytical methods, temporal trends, and risk of associated organophosphate esters as exemplar plastics additives, *Environmental Research* **203** (2022) 111830
34. A.B. Silva, A.S. Bastos, C.I.L. Justino, J.P. da Costa, A.C. Duarte, T.A.P. Rocha-Santos, Microplastics in the environment: challenges in analytical chemistry- a review, *Analytica Chimica Acta* **1017** (2018) 1-19
35. C. Fan, Y.-Z. Huang, J.-N. Lin, J. Li, Microplastic constituent identification from admixtures by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy: The use of polyethylene terephthalate (PET), polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC) and Nylon (NY) the model constituents, *Environmental Technology & Innovation* **23** (2021) 101798

36. Z. Akdogan, B. Guven, Microplastics in the Environment: A critical review of current understanding and identification of future research needs, *Environment Pollution* **254** (2019) 113011
37. D. Schymanski, C. Goldbeck, H.U. Humpf, P. Fürst, Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water, *Water Research* **129** (2018) 154-162
38. I. Sierra, M.R. Chialanza, R. Faccio, D. Carrizo, L. Fornaro, A. Pérez-Parada, Identification of microplastics in wastewater samples by means of polarized light optical microscopy, *Environmental Science and Pollution Research* **27** (2019) 7409-7419
39. Q. Qiu, Z. Tan, J. Wang, J. Peng, M. Li, Z. Zhan, Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment, *Estuarine Coastal and Shelf Science* **176** (2016) 102-109
40. A.S. Tagg, M. Sapp, J.P. Harrison, J.J. Ojeda, Identification and quantification of microplastic in wastewater using focal plane array-based reflectance micro-FT-IR imaging, *Analytical Chemistry* **87** (2015) 6032-6040
41. A. Käßler, M. Fischer, B.M. Scholz-Böttcher, S. Oberbeckmann, M. Labrenz, D. Fischer, K.-J. Eichhorn, B. Voit, Comparison of μ -ATR-FTIR spectroscopy and py-GC/MS as identification tools for microplastic particles and fibers isolated from river sediments, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **410** (2018) 5313-5327

ŽIVOTOPIS

Luka Večenaj [REDACTED] Završio je osnovnu školu „Braća Radić“ u Koprivnici. Maturirao je 2019. u Srednjoj školi Koprivnica, smjer Farmaceutski tehničar. Iste godine upisuje preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stručnu praksu je odradio tijekom 2. godine preddiplomskog studija u Podravki d.d..