

Detekcija kemikalija povezanih sa mikroplastikom u pivima pakiranim u aluminijske limenke

Jakić, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:993586>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](#) / [Imenovanje-Nekomercijalno-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-22**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Iva Jakić

**Detekcija kemikalija povezanih sa mikroplastikom u pivima
pakiranim u aluminijske limenke**

Diplomski rad

U Osijeku, 23. listopada 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za procesno inženjerstvo
Katedra za bioprocesno inženjerstvo
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Biotehnološka proizvodnja hrane

Tema rada je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno- tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2022./2023. održanoj 17.srpnja 2023.

Mentor: izv. prof. dr. sc. *Kristina Mastanjević*

Detekcija kemikalija povezanih sa mikroplastikom u pivima pakiranim u aluminijske limenke

Iva Jakić, 0113143121

Sažetak: Mikroplastika je sveprisutna u hrani, piću i okolišu. Izloženost i prisutnost mikroplastičnih čestica i kemikalija povezanih sa mikroplastikom sve se više istražuje. Pakiranjem piva u aluminijske limenke osigurava se trajnost proizvoda u senzorskom i fizikalno-kemijskom smislu, no različiti polimerni premazi koji se koriste u proizvodnji limenki mogu biti izvori kemikalija povezanih sa mikroplastikom, kao što su ftalati i bisfenol A. Zadatak ovog rada je istražiti količine ftalata i bisfenola A pomoću GC-MS-a, a koji se mogu pronaći u pivima pakiranim u aluminijske limenke, a komercijalno su dostupne u trgovinama u raznim europskim zemljama. Pivo će se također analizirati pomoću FTIR tehnologije. Hipoteza rada je da limenke iz raznih zemalja nisu jednake kvalitete i sastava, pri čemu će se i limenke analizirati pomoću FT-IR tehnologije. FTIR analiza rezultira listom velikog broja kemikalija za što je ključno daljnje iscrpno pretraživanje literature kako bi se mogle povezati sa mikroplastikom i kemikalijama povezanim sa mikroplastikom.

Ključne riječi: mikroplastika, pivo, ambalaža, aluminijske limenke, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Rad sadrži: 45 stranica
5 slika
4 tablice
49 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- | | |
|---------------------------------------------------|---------------|
| 1. prof. dr. sc. <i>Vinko Krstanović</i> | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. <i>Kristina Mastanjević</i> | član-mentor |
| 3. dr. sc. <i>Brankica Kartalović</i> | član |
| 4. doc. dr.sc. <i>Krunoslav Aladić</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 23. listopada 2023.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Process engineering
Subdepartment of Bioprocess Engineering
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Biotechnological food production

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X held on July 17th 2023

Supervisor: *Kristina Mastanjević*, PhD, assoc. prof.

Co-supervisor:

Detection of Plastic-Related Chemicals in Beer Packaged in Aluminum Cans

Iva Jakić, 0113143121

Summary:

Microplastics are ubiquitous in food, drink and the environment. The exposure and presence of microplastic particles and chemicals associated with microplastics is intensely being investigated. Packaging beer in aluminum cans ensures the durability of the product in sensory and physicochemical terms, but the various polymer coatings used in the production of cans can be sources of chemicals associated with microplastics, such as phthalates and bisphenol A. The task of this paper is to investigate the amounts of phthalates and bisphenol A using GC-MS, which can be found in beers packaged in aluminum cans and are commercially available in stores in various European countries. Beer will also be analyzed using FTIR technology. The hypothesis of the paper is that cans from different countries are not of equal quality and composition, so they as well will be analyzed using FT-IR technology. FT-IR analysis results in a list of a large number of chemicals, which is crucial for further exhaustive literature searches so that they can be linked to microplastics and chemicals associated with microplastics.

Key words: microplastic, beer, packaging, aluminum cans, Fourier Transform Infrared Spectrophotometry

Thesis contains: 45 pages
5 figures
4 tables
49 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|----------------------------------------------------|--------------|
| 1. <i>Vinko Krstanović</i> , PhD, full prof. | chair person |
| 2. <i>Kristina Mastanjević</i> , PhD, assoc. prof. | supervisor |
| 3. <i>Brankica Kartalović</i> , PhD, sci. assoc. | member |
| 4. <i>Krunoslav Aladić</i> , PhD, assist. prof. | stand-in |

Defense date: 23rd October 2023

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. PIVO	4
2.2. VRSTE PIVSKE AMBALAŽE	7
2.2.1. Plastična ambalaža	8
2.2.2. Staklena ambalaža	9
2.2.3. Metalna ambalaža	10
2.3. MIKROPLASTIKA.....	11
2.3.1. Mikroplastika u pivu	13
2.4. METODE ANALIZE MIKROPLASTIKE	14
2.4.1. FT-IR metoda	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1 ZADATAK.....	17
3.2. MATERIJALI I METODE.....	17
3.2.2. Priprema uzoraka piva za GC-MS	18
3.2.3. Analiza uzorka piva	18
4. REZULTATI I RASPRAVA	22
5. ZAKLJUČCI	27
6. LITERATURA	29

Popis oznaka, kratica i simbola

EU	Europska unija
EBC	europska jedinica boje za pivo
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju
PP	polipropilen
PE	polietilen
PVC	poli(vinil-klorid)
PET	poli(etilen-tereftalat)
PS	polistiren
HDPE	polietilen visoke gustoće
MDPE	polietilen srednje gustoće
LDPE	polietilen niske gustoće
HOC	hidrofobne organske onečišćujuće tvari
PAH	policiklički aromatski ugljikovodici
PCB	poliklorirani bifenili
FT-IR	Fourierova infracrvena spektroskopija
SEM	pretražni elektronski mikroskop
PMMA	poli(metil-metakrilat)

1. UVOD

Mikroplastika predstavlja trenutno veliki globalni izazov. Nastaje razgradnjom plastičnih materijala i kao takva nalazi se u mnogobrojnim proizvodima poput kozmetike, odjeće, ambalaža itd. Prisustvo mikroplastike u morima, rijekama i drugim ekosustavima predstavlja veliki ekološki problem. Osim toga predstavlja i prijetnju za ljudsko zdravlje.

Pakiranje piva u aluminijske limenke osigurava trajnost piva kroz duži vremenski period, ali istovremeno otvara mogućnost prelaska kemikalija koje se koriste u premazima aluminijskih limenki u pivo. Iako se još uvijek najviše piva pakira u staklene boce, aluminijske limenke su sve popularnije zbog svoje izdržljivosti i iznimnih svojstava za očuvanje kvalitete piva. Obzirom na kiseli pH piva, te prisutnost etanola, otapanje kemikalija povezanih s mikroplastikom (ftalati, bisfenol A) i njihov prelazak u pivo je tema koja bi se trebala više aktualizirati u legislativnim tijelima.

U okviru ovog diplomskog rada, istraživanje je provedeno s ciljem dokazivanja prisutnosti mikroplastike u pivu pakiranom u aluminijske limenke. Korištenjem GC-MS analize i FT-IR tehnologije, prikupljeni su podaci s posebnim naglaskom na bisfenol A i ftalate.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. PIVO

Prema Pravilniku o pivu (NN 145/2011) , pivo je proizvod dobiven alkoholnim vrenjem pivske sladovine (poluproizvoda dobivenog razgradnjom ječmenog i/ili pšeničnog slada) upotrebom kultura pivskih kvasaca *Saccharomyces cerevisiae*. Iznimno se može dobiti spontanim vrenjem ili uporabom mješovitih mikrobnih kultura. Pivo kao proizvod ima dugačku povijest. U vremenima kada voda nije bila sigurna za konzumaciju, ljudi su pribjegavali konzumaciji piva kao jedinom preostalim sigurnim pićem (Rainhofer, 2022).

U 2022. godini Hrvatska je bila 13. najveći proizvođač piva u Europskoj uniji (EU) sa 298 milijuna proizvedenih litara, dok je Njemačka na prvom mjestu sa 7,5 milijardi litara. Najveći izvoznik u EU 2022. godine je bila Nizozemska, a najveći uvoznik Francuska (Web 1).

Uz osnovne sirovine (ječam, hmelj, pivski kvasac i voda) za proizvodnju piva dozvoljeno je koristiti i sljedeće sastojke (Pravilnik o pivu, NN 145/2011):

- ječmeni i/ili pšenični slad;
- prženi ječmeni i pšenični slad;
- nezaslađene žitarice i proizvode od žitarica;
- karamelni slad i druge sladove za bojanje;
- šećere, šećerne i škrobne sirupe;
- proizvode od hmelja;
- mikrobne kulture;
- prehrambene aditive;
- ugljikov dioksid i dušik;
- voćnu pulpu, (koncentrirana) voćnu kašu, vodeni ekstrakt voća.

Na tržište se mogu stavljati razne vrste piva, a Pravilnikom o pivu regulirane su sljedeće kategorije piva (Pravilnik o pivu, NN 145/2011):

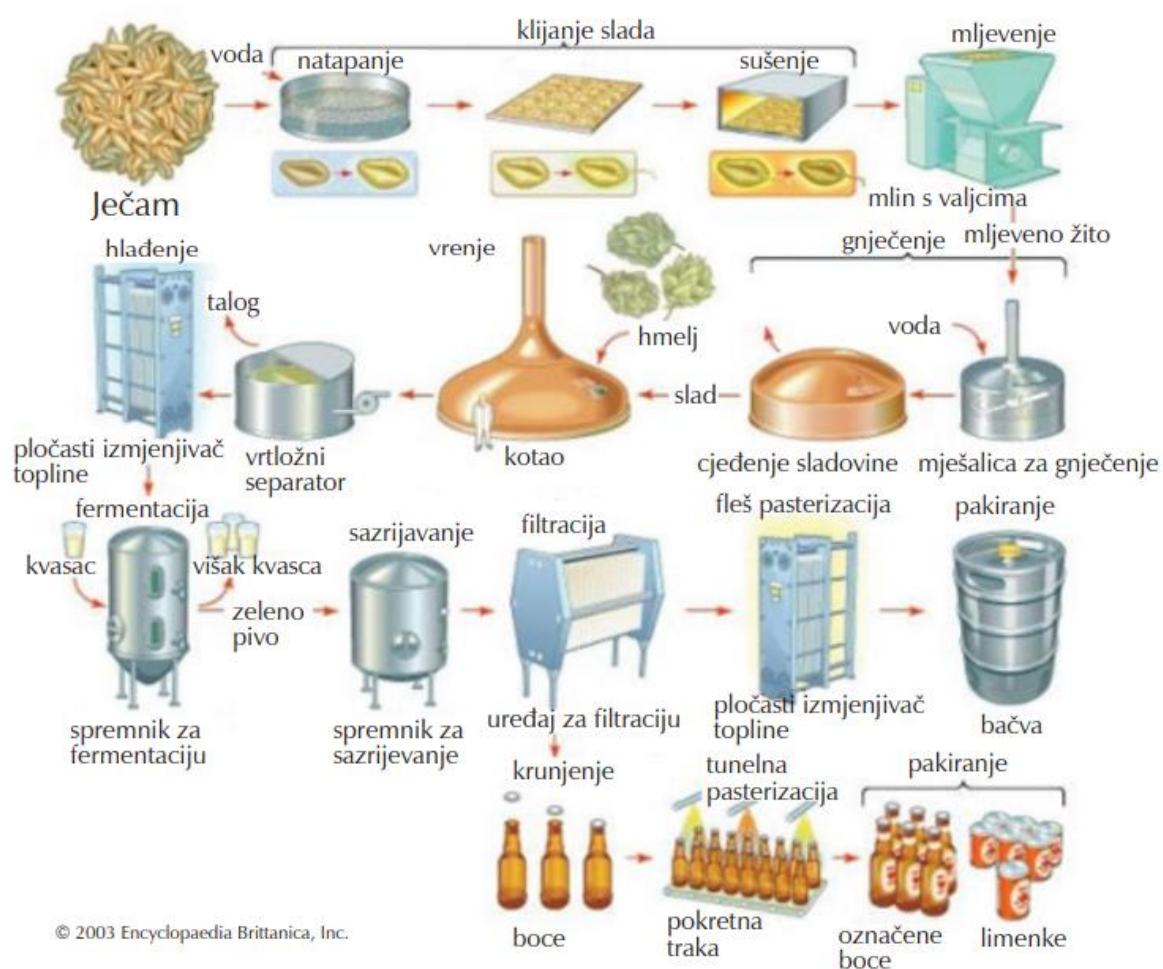
- specijalno pivo – proizvedeno od sladovine od 12 do 14% (m/m) ekstrakta u osnovnoj sladovini;
- jako pivo - proizvedeno od sladovine s najmanje 14% (m/m) ekstrakta u osnovnoj sladovini;
- bezalkoholno pivo – najviše 0,5% vol. alkohola;
- pšenično pivo – proizvedeno iz najmanje 30% (m/m) pšeničnog slada;
- pivo proizvedeno s mješovitom mikrobnom kulturom;
- mutno pivo – mutnoća je posljedica posebnih tehnoloških postupaka, može sadržavati talog;
- nefiltrirano pivo – mutno pivo iz kojeg nije uklonjena mikrobna kultura, može sadržavati talog;
- svijetlo pivo – intenzitet boje do 15 EBC jedinica;
- crveno/tamno pivo – intenzitet boje od 16 od 40 EBC jedinica;
- crno pivo – intenzitet boje iznad 40 EBC jedinica.

Kao što je vidljivo iz shematskog prikaza procesa proizvodnje piva (**Slika 1**) glavne faze proizvodnje uključuju sladovanje, fermentaciju, sekundaru fermentaciju, filtraciju te punjenje u ambalažu.

Bilo da se kao sirovina za proizvodnju koristi ječam ili neka druga žitarica prvi korak proizvodnje je aktivirati amilolitičke enzime u zrnju, koji su ključni za kasniji proces fermentacije, procesom sladovanja. Ječam se namače, podvrgava procesu klijanja (traje do sedam dana) i sušenja. Upravo će se tijekom procesa klijanja, aktivacijom amilolitičkih enzima, stvoriti odgovarajuća količina šećera potrebna za kvasac. Dobiveni slad se usitnjava, ekstrahira te filtrira. Nastala sladovina kuha se zajedno s hmeljom kako bi se dobila punoća okusa,

gorčina i bolja stabilnost piva. Dodatkom pivskog kvasca u sladovinu započinje proces kontrolirane fermentacije tijekom koje nastaju etanol, CO₂ i ostali kemijski spojevi potrebni za dobivanje željene arome i okusa piva. Zadnji koraci prije punjenja piva u ambalažu su filtracija i pasterizacija (Šibalić, 2020., White i Zainasheff, 2010).

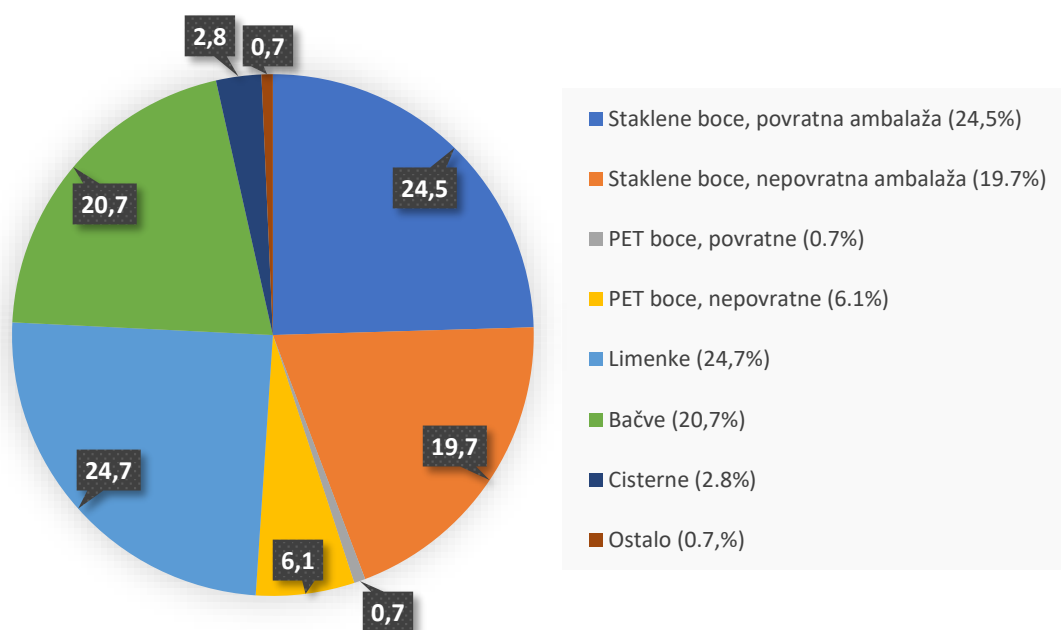
Uz pivo, u procesu proizvodnje nastaje i skup sporednih proizvoda (ostaci žitarica, hmelj, talog...) koji se upotrebljavaju kao hrana za životinje ili se koriste u proizvodnji bioplina (Matijašević, 2015).



Slika 1. Prikaz procesa proizvodnje piva (Matijašević, 2015)

2.2. VRSTE PIVSKE AMBALAŽE

Odabir najboljeg oblika pakiranja za proizvedeno pivo ključno je u održavanju visoke kvalitete proizvoda. Pivo se najčešće pakira u staklene boce, aluminijske limenke, plastične boce i bačve. Prema statističkim podacima iz 2010. godine, korištena ambalaža za pivo u Europskim pivovarama prikazana je na **Slici 2**.



Slika 2. Vrste pивske ambalaže korištene u Europskim pivovarama (Donoghue i sur., 2012)

Kao što je vidljivo na **Slici 2**, ambalaža može biti povratna i nepovratna. Povratna ambalaža je prema Pravilniku o ambalaži i otpadnoj ambalaži (NN 88/2015) ona ambalaža koja se nakon pražnjenja ponovno upotrebljava u istu svrhu i čiju višekratnu uporabu osigurava proizvođač sustavom kaucije ili na neki drugi način.

Također razlikujemo prodajnu (primarnu), skupnu (sekundarnu) i transportnu (tercijarnu) ambalažu. Proizvod se direktno prodaje potrošaču u prodajnoj ambalaži, sekundarna sadrži više proizvoda prodajne ambalaže te služi u svrhu punjenja polica na prodajnome mjestu, dok tercijarna ambalaža služi kao zaštita tijekom transporta i rukovanja proizvoda prije prodaje (NN 88/2015).

Od brojnih funkcija koje ambalaža ima najvažnije su zaštitna, skladišno – transportna, prodajna i uporabna funkcija. Pod zaštitnom funkcijom podrazumijeva se zaštita proizvoda od trenutka pakiranja do same upotrebe kod potrošača. Potrebna je zaštita od kemijskih (zrak, vlaga, svjetlost), bioloških (mikroorganizmi) i fizičkih utjecaja (lomljenje, gnječenje..) (Marsh i Bugusu, 2007). Ambalaža treba biti dizajnirana tako da omogućava lako rukovanje i maksimalno iskorištenje skladištenog i transportnog prostora.

Prema Mohebbi (2014) potrošači se nerijetko odlučuju za kupnju proizvoda na temelju izgleda ambalaže. Dizajn prodajne ambalaže mora privući pozornost potrošača i navesti ga na kupnju. Grafika, boja, vizualni elementi te veličina i oblik pakiranja su odlučujući čimbenici koji povećaju proizvodnju proizvoda.

Prema istraživanju (Zavodny Pospisil i sur., 2020) potrošači vjeruju da ambalaža utječe na okus piva (68%), a njih 80% preferira staklenu ambalažu u odnosu na druge vrste ambalaže. Istraživanje provedeno u Italiji pokazalo je da potrošači doživljavaju staklene boce ekološki najodrživijima u usporedbi s aluminijskim limenkama i plastičnim bocama (najgora percipirana opcija) (De Feo i sur., 2022).

2.2.1. Plastična ambalaža

Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) definira polimere kao molekule relativno visoke molekularne mase čija struktura se sastoji od višestruko ponavljanih jedinica monomera (jednostavne građe i male molekulske mase) molekulske mase od nekoliko tisuća do milijuna g/mol. Postoji više od 5000 različitih vrsta polimera, ali polipropilen (PP), polietilen (PE), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(etilen-tereftalat) (PET) i polistiren (PS) čine čak 80% ukupne svjetske proizvodnje (Rios Mendoza i Balcer, 2019).

PE je najčešći i najisplativiji ambalažni materijal. Lako se obrađuje i oblikuje. Razlikujemo više vrsta polietilena, a najčešće korišteni su polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen srednje gustoće (MDPE) i polietilen niske gustoće (LDPE). HDPE je vrlo lagan i ima dobru vlačnu čvrstoću, dok LDPE ima dobru kemijsku otpornost (Ronca, 2017; Kumar i sur., 2022).

PET ambalaža je treći najzastupljeniji polimer korišten u proizvodnji ambalaže i pokriva gotovo 16% europske potrošnje plastike. Neki od razloga zašto je ovo jedna od glavnih oblika plastične ambalaže je činjenica da je PET termoplastični polimer, što znači da se može obrađivati na visokim temperaturama, može vrlo lako reciklirati te je bezbojan i vrlo lagan (Nisticò, 2020).

Globalna proizvodnja plastične ambalaže prelazi 320 milijuna tona na godišnjoj razini, od čega se više od 40% služi kao jednokratna ambalaža, koja rezultira plastičnim otpadom. Veliki dio proizvedene plastike (250 milijuna tona) prema procjenama svake godine završava u morskom okolišu (Wright i Kelly, 2017). U 2020. godini plastični otpad prosječno čini 177,9 kg po stanovniku u EU. U Hrvatskoj ta brojka iznosi 66 kg po stanovniku, dok je zemlja sa najvećim brojem plastičnog otpada po stanovniku u EU Njemačka sa čak 225,8 kg (Web 2).

2.2.2. Staklena ambalaža

Staklo je jedna od najstarijih vrsta ambalaže. Proces proizvodnje ovakve ambalaže uključuje zagrijavanje mješavine silicijevog dioksida, natrijeva karbonata te vapnenca i aluminijskog oksida na visokoj temperaturi dok se ne dobije tekuća masa koja se izlijeva u kalupe. Staklena ambalaža koja se koristi za pakiranje hrane površinski se oblaže slojem prevlake kako bi se dobila glatka površina te povećala i sačuvala čvrstoća boce. Poboljšana otpornost na lomljenje omogućava korištenje tanjeg stakla, čime se smanjuje težina ambalaže i olakšava transport i skladištenje (Marsh i Bugusu, 2007).

Prednosti skladištenja prehrambenih proizvoda u staklenu ambalažu su brojne. Staklo je nepropusno za plinove i paru čime zadržava svježinu proizvoda bez narušavanja okusa. Budući da podnosi podvrgavanje visokim temperaturama pogodna je ambalaža za procese pasterizacije i sterilizacije. Prozirnost stakla omogućava potrošačima da vide proizvode, a mogućnost korištenja obojanog stakla pruža i zaštitu od svjetlosti. Budući da se može reciklirati i ponovno koristiti uvelike pomaže u smanjenju količine otpada (Marsh i Bugusu, 2007).

Neki od nedostataka korištenja ovakve vrste ambalaže su njegova krhkost i osjetljivost na lomljenje te velika težina u usporedbi sa drugim vrstama ambalaže što povećava troškove transporta (Marsh i Bugusu, 2007).

Pivske staklene boce su uglavnom cilindričnog oblika, sa dužim ili kraćim vratom. Čepovi na bocama su limeni, krunski.

2.2.3. Metalna ambalaža

Aluminijske limenke najizdrživiji su oblik ambalaže za piće (Web 3). Imaju najveću stopu recikliranja i sadrže više recikliranog materijala od ostalih vrsta ambalaže. Svake godine potroši se oko 200 milijardi aluminijskih limenki širom svijeta (Kishk i sur., 2019). Prelazak s boce za jednokratnu upotrebu na aluminijsku limenku učinkovita je mjera za smanjenje ekološkog otiska (Rhys Morgan i sur., 2022).

Aluminij se dobiva elektrolizom iz aluminijevog oksida (glinice) te daje jednu tonu metala za dvije tone glinice. Uobičajeni izvor glinice je boksit iz kojeg se ona dobiva Bayerovim postupkom (Tuler i Scott-Taggart, 2001).

Aluminij ima široku upotrebu u građevinarstvu, pakiranju (za izradu limenki, folija, laminirane papirne ili plastične ambalaže), transportu, elektrotehnici i zrakoplovstvu. Prirodni premaz aluminijevog oksida predstavlja učinkovitu zaštitu protiv zraka, temperature i vlage (Chen i sur., 2023; Marsh i Bugusu, 2007). Proizvodi od aluminijske ambalaže mogu se odlikovati debljinom, veličinom, oblikom i legurom (Hu i sur., 2011). Limenke za piće izrađuju se od aluminijske legure 3004, dok se poklopci limenki izrađuju uglavnom od aluminijske legure 5182 (Padmanabhan i sur., 2011).

Aluminij ima dobru fleksibilnost i površinsku otpornost, te je odličan materijal za recikliranje (Marsh i Bugusu, 2007). Recikliranje aluminijske ambalaže, posebno aluminijskih limenki važno je iz nekoliko ekonomskih i ekoloških razloga. Recikliranjem 1 kg aluminijskih limenki štedi se do 8 kg boksita, 4 kg kemijskih proizvoda i 14 kWh električne energije (Verran i Kurzawa, 2008). Time se smanjuje otpad, štedi energija, čuvaju prirodni resursi, smanjuje korištenje komunalnih odlagališta otpada te se reciklažnim dvorištima osiguravaju znatni prihodi (Rabah, 2003).

2.3. MIKROPLASTIKA

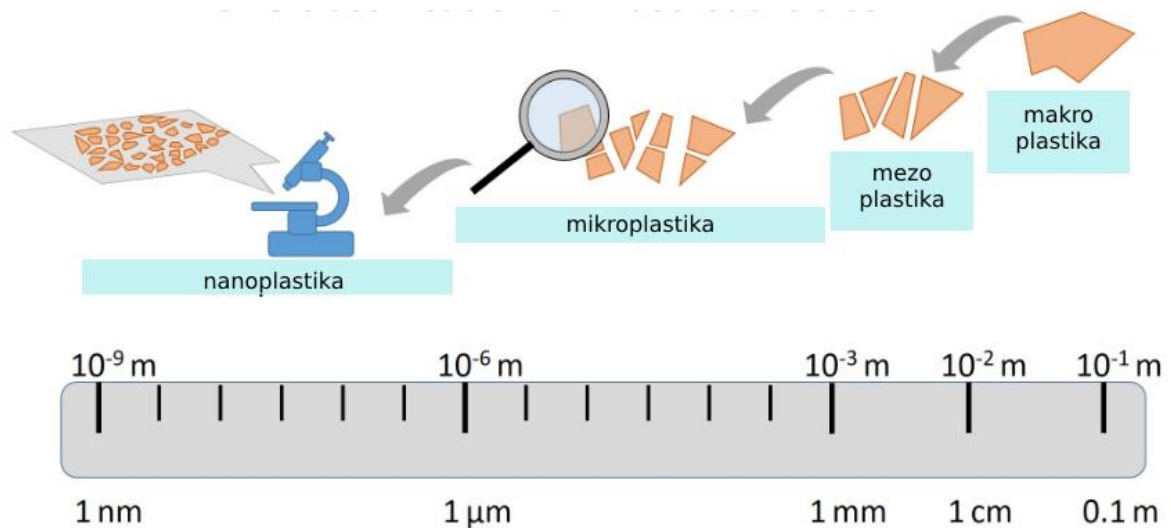
Mikroplastika može biti definirana kao sitna čestica plastičnog materijala, promjera manjeg od 5 mm, proizvedena namjenski (primarna mikroplastika) ili nastala kao rezultat fragmentacije većih oblika plastike (sekundarna mikroplastika) uslijed razgradnje ili uporabe. Predstavlja sve veći problem za okoliš i ljudsko zdravlje. Trenutno, mikroplastika kao opasnost u hrani, nije regulirana zakonodavstvom u EU. (Rainieri i Barranco, 2019).

Zbog hidrofobne površine, mikroplastika može u velikoj mjeri apsorbirati i hidrofobne organske onečišćujuće tvari (HOC), poput policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), organoklornih pesticida i polikloriranih bifenila (PCB). Također može akumulirati i teške metale poput kadmija, cinka, nikla i olova. Ukoliko se udiše ili proguta, pri kroničnoj izloženosti može doći do akumulacije u tijelu (Wright i Kelly, 2017).

Mikroplastiku možemo pronaći u različitim oblicima i bojama. Uglavnom se dijele na 4 do 7 različitih oblika uključujući vlakna, snopove vlakana, fragmente, sfere i pelete. Što se tiče boja, čestice mikroplastike mogu se pronaći u crvenoj, narančastoj, žutoj, smeđoj, sivoj, plavoj, zelenoj, crnoj i drugim bojama (Rochman i sur., 2019). Na veličinu i oblik mikroplastike mogu utjecati i razni kemijski i mehanički procesi. Upravo zbog različitih oblika, veličina i drugih svojstava, teško ih je detektirati u hrani i okolišu (Asamoah i sur., 2019).

Hartmann i sur., 2019. godine su predložili sljedeću podjelu plastičnog materijala, koja je vidljiva i na **Slici 3**:

- nanoplastika – 1 do 1000 nm
- mikroplastika – 1 do 1000 µm
- mezoplastika – 1 do 10 mm
- makroplastika – 1 cm i veća



Slika 3. Prikaz veličina čestica različitog plastičnog materijala (Web 4)

Iako čestice nanoplastike još nisu zabilježene u velikoj količini u okolišu, postoji zabrinutost da bi ovaj oblik plastike mogao biti raspoređen na širem području od očekivanog te je zbog vrlo malog promjera teže uočljiv i opasniji od plastike većih dimenzija (Mitrano i sur., 2021). Nanoplastika se može pronaći u bojama, ljepilu, elektronici, tlu, hrani i kozmetici. Smanjena veličina čestica može utjecati na njihov toksični potencijal (Wright i Kelly, 2017; Lai i sur., 2022). Također otkriveno je da nanoplastika može prijeći važne biološke barijere poput crijevne, krvno-moždane i placentalne barijere predstavljajući potencijalne štetne učinke na ljude (Lai i sur., 2022).

Mikroplastika se nalazi u velikom broju prehrambenih proizvoda i pića poput šećera, meda, piva, kuhinjske soli, vode, mlijeka, morskih plodova i konzervirane ribe. Potencijalna kontaminacija hrane i pića mikroplastikom postaje sve važnija jer ih ljudi putem hrane i pića direktno konzumiraju (Jadhav i sur., 2021). Značaj mikroplastike u kontinentalnom okolišu još nije dovoljno istražen. Najveći razlog tomu su teškoće identifikacije i kvantifikacije te visoka cijena metoda analize (Diaz Basantes i sur., 2020). Nadalje, sveprisutnost mikroplastike u oceanima je postala zabrinjavajuća. Dolazi do nakupljanja mikroplastike u vodenim ekosustavima te ih zbog njihove male veličine organizmi poput zooplanktona često zamjenjuju hranom i konzumiraju. Tim putem mikroplastika putuje dalje hranidbenim lancem i na kraju može dospjeti i u prehrambene proizvode (Habib i sur., 2022).

2.3.1. Mikroplastika u pivu

Do danas je provedeno tek nekolicina istraživanja kontaminacije piva mikroplastikom. Istraživanja su uglavnom ograničena na analizu mlijeka, čaja, osvježavajućih pića, soli, šećera i meda (Sewwandi i sur., 2023). Leibzeit i Leibzeit 2014. godine su analizirali 24 različite vrste njemačkog piva. U svim uzorcima su otkrili kontaminaciju mikroplastikom, koja je značajno varirala. Pronađene su čestice vlakana (2 -79 čestica/L), fragmenata (12 do 109,1 čestica/L) te čestice granula (2 do 66 čestica/L). Smatrali su vodu potencijalnim izvorom kontaminacije.

Rezultati istraživanja provedenog u Mexicu pokazali su nešto veću prisutnost mikroplastike u usporedbi s istraživanjima provedenim u Europi. Smatra se da tome doprinijeli drugačiji proizvodni procesi, a ne veće zagađenje okoliša. Glavni oblici detektirane mikroplastike su bili PE, PP i poliakrilamid (PAM) (Diaz Bastantes i sur., 2020).

Cox i sur. su 2019. godine procijenili da prosječna osoba godišnje pojede, popije ili udahne između 78 i 211 tisuća čestica mikroplastike. Otkriveno je da je najveći izvor mikroplastike flaširana voda sa prosječnim brojem od 94 čestice/L vode. Sljedeći najveći izvor mikroplastike je bilo pivo sa 32 čestice/L pića. Ovaj podatak je razumljiv s obzirom na veliku količinu vode potrebne tijekom proces proizvodnje piva.

Najnovije istraživanje provedeno u Južnoj Koreji, analizom 90 različitih namirnica za koje se smatra da mogu sadržavati mikroplastiku, procjenjuje prosječan unos mikroplastike putem hrane između $1,4 \times 10^{-4}$ i $3,1 \times 10^{-4}$ g mikroplastike tjedno. Od analiziranih uzoraka, srednja količina mikroplastike u pivu iznosila je 9 čestica/L. Najzastupljeniji oblici plastike bili su PE, PP i PET. Najveća količina identificirane mikroplastike bila je manja od 300 μm (Pham i sur., 2023).

Potencijalna sveprisutnost plastike u prehrambenim proizvodima valjani je razlog za zabrinutost, budući da najveći udio dolazi iz pitke vode (88%), piva (9%) i soli (3%) (Kosuth i sur., 2018).

2.4. METODE ANALIZE MIKROPLASTIKE

Postoje razne analitičke metode koje se koriste za identifikaciju i kvantifikaciju mikroplastike uključujući stereomikroskopiju, pretražni elektronski mikroskop (SEM), Fourierovu infracrvenu spektroskopiju (FTIR), Ramanovu spektroskopiju, protočnu citometriju te tehnike masene spektrometrije (Adhikari i sur., 2021).

Kako bi se detektirala prisutnost mikroplastike u okolišnim uzorcima potrebno je provesti postupke izolacije, digestije, identifikacije, kemijske karakterizacije i kvantifikacije (Silva i sur., 2018.). Mikroplastika se općenito može identificirati na 2 načina: pomoću vizualne identifikacije (golim okom ili pomoću mikroskopa) nakon koje slijedi kemijska karakterizacija (spektroskopska analiza). Prije identifikacije potrebno je napraviti odvajanje gustoće, filtriranje te prosijavanje mikroplastike (Xu i sur., 2019). Pomoću navedenih tehnika mogu se dobiti i podaci o fizikalno-kemijskim svojstvima.

Redukcija volumena uzorka provodi se radi izdvajanja čestica mikroplastike iz uzoraka vode i sedimenta korištenjem mreža ili prosijavanjem (kod većih čestica). Čestice se odvajaju procesom filtracije ili izdvajanja na temelju različite gustoće. Veličine pora filtera mogu varirati od 0,45 μm do 55,5 mm (Hegedušić, 2019., Nguyen i sur., 2019.).

Vizualna identifikacija mikroplastike na temelju veličine, oblika i boje je tradicionalna metoda koja obično koristi svjetlosnu mikroskopiju. Karakterizacija ovim načinom uvelike ovisi o morfološkim i fizikalnim svojstvima mikroplastike. Također ovim postupkom ne možemo identificirati pojedine polimere. Još jedan nedostatak je što mikroskopija može biti vrlo zamorna i uvelike ovisi o promatraču. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) omogućava karakterizaciju i promatranje heterogenih organskih i anorganskih čestica te se može koristiti za identifikaciju i mikro- i nanoplastike. Uspješno se koristi za razlikovanje mikroplastike u rasponu veličine od 1 μm do 1 mm (Adhikari i sur., 2021).

Ramanova spektroskopija je najpogodnija za identifikaciju mikroplastike manje od 20 μm . Nedestruktivna je spektroskopska metoda koja se temelji na neelastičnom raspršenju fotona iz monokromatskog izvora svjetlosti, najčešće lasera, kako bi bila moguća identifikacija polimera. Ukoliko se koristi u kombinaciji s mikroskopom, naziva se mikro-Raman

spektroskopija. Glavna prednost je u tome što na analizu ne utječu debljina uzorka ni vlaga kao što je to slučaj kod drugih spektroskopskih metoda poput FT-IR-a (Adhikari i sur., 2021).

2.4.1. FT-IR metoda

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) je često korištena standardna analitička metoda koja se koristi za identifikaciju sintetičkih polimera na temelju njihovih karakterističnih molekularnih vibracijskih spektara molekula. Uobičajene vrste polimera koji se mogu identificirati ovom metodom su PA, PE, PET, poli(metil-metakrilat) (PMMA), PP, PS i PVC. FT-IR uređajem moguće je detektirati čestice polimera veličine od 10 do 20 μm . Mikro-FT-IR se koristi za identifikaciju mikro i nanoplastike iz prašine i atmosferskih uzoraka (Adhikari i sur., 2021).

Budući da je ova metoda nedestruktivna može se kombinirati s drugom tehnikom kvantifikacije kako bi se dobile potpunije karakteristike polimera. Negativne strane ove metode su visoki troškovi uređaja te moguće preklapanje spektara različitih polimera što ometa provedbu analize (Adhikari i sur., 2021).

Glavna razlika između FT-IR-a i Raman spektroskopije je u načinu na koji se fotonska energija prenosi u molekulu promjenom vibracijskog stanja. IR spektroskopija mjeri prijelaze između razine molekularne vibracijske energije apsorpcijom zračenja. Apsorpcija infracrvenih zračenja moguća je samo onim vezama molekule koje mogu promijeniti svoj dipolni trenutak apsorpcijom zračenja. Budući da su to komplementarne vibracijske spektroskopske tehnike, trake koje imaju jake Ramanove intenzitete mogu u mnogim slučajevima imati slabe IR intenzitete i obrnuto (Xu i sur., 2019).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 ZADATAK

Zadatak ovog rada je provođenje GC-MS analize 20 uzoraka piva pakiranih u aluminijske limenke na prisutnost ftalata i bisfenola A. Osim GC-MS analize, provedena je i analiza pomoću FT-IR tehnologije kojom se analizirala mikroplastika u uzorcima i limenkama.

3.2. MATERIJALI I METODE

Uzorci piva korišteni u ovom istraživanju kupljeni su u inozemstvu. Za svaki uzorak provedene su analize u paraleli. U **Tablici 1.** nalazi se popis uzorka s odgovarajućim oznakama koji su se koristili u ovom radu.

Tablica 1. Popis pripremljenih uzoraka s odgovarajućim oznakama zemlje podrijetla

Svojstvo	Zemlja podrijetla
Uzorak	
1	BiH
2	BiH
3	BiH
4	Slovenija
5	Italija
6	Slovačka
7	Austrija
8	Austrija
9	Njemačka
10	Njemačka
11	Njemačka
12	Njemačka
13	Njemačka
14	Njemačka
15	Češka
16	Češka
17	Češka
18	Nizozemska
19	Nizozemska
20	Srbija

U uzorcima piva određeni su parametri: pH, ekstrakt, udio alkohola prema MEBAK® analitici.

3.2.2. Priprema uzoraka piva za GC-MS

Uzorak se po otvaranju limenke odmah izuzeo u staklenu vialicu (5 mL) i spremio do analize. Uzorak se do analize čuvao u hladnjaku (4 °C). Kao kontrolni uzorak korišteno je pivo pakirano u staklene boce od 0,5 L.

3.2.3. Analiza uzorka piva

GC-MS analiza bisfenola A:

U ovom istraživanju korištena je otopina standardna bisfenola A (Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, SAD). Validacija metode uključivala je određivanje retencije i kvalitativno i kvantitativno praćenje iona. Korišteni n-heksan je HPLC čistoće (Carlo Erba, Milano, Italija). Otopina BPA pripremljena je u koncentraciji od 1 mg/mL. Otopina BPA u različitim koncentracijama (0,005, 0,01, 0,1, 0,05, 0,5 µg/mL) pripremljena je razrjeđivanjem u n-heksanu, a zatim pohranjena u bočicama na -20 °C. Kako bi se izbjegla unakrsna kontaminacija reagensima, materijalima i laboratorijskom opremom, proveden je postupak temeljitog čišćenja: stakleno posuđe namočeno je i oprano u acetonu, sušeno na 140 °C najmanje 4 sata. Sva otapala korištena u analizi testirana su kako bi se provjerila potencijalna prisutnost BPA kontaminacije pomoću GC-MS (Agilent instrument 7890B/5977A MSD) analize. Ultra čista voda proizvedena je Milli-Q sustavom (Millipore, Bedford, SAD).

Obrada uzoraka:

Količina od 5 ml uzorka prebačena je u staklenu epruvetu uz dodatak 5 ml acetonitrila i 5 ml vode. Smjesa je snažno trešena 1 minutu, a zatim nakon dodatka 3 g bezvodnog MgSO₄ i 1 g NaCl, uzorak je ponovno protrešen i potom centrifugiran 5 minuta.

1 ml ekstrakta prebačeno je u epruvetu od 15 ml koja sadrži 150 mg bezvodnog MgSO₄, 50 mg PSA i 50 mg C18, zatim mučkana 1 minutu i centrifugirana sljedećih 5 minuta (5000 o/min).

Čisti ekstrakt acetonitrila prenesen je u GC bočicu i ubrizgan za analizu.

Identifikacija BPA temeljila se na usporedbi vremena zadržavanja vršnih vrijednosti i ciljnih iona s onima dobivenim iz standardne mješavine BPA (standard koje je dostavio proizvođač instrumenta). Kvantifikacija se temeljila na vanjskim kalibracijskim krivuljama pripremljenim iz standardne otopine svakog od ispitivanih BPA.

Provjera vršnih vrijednosti je provedena na temelju retencijskih vremena, a ciljni ion uspoređen je s onima vanjskog BPA. Slijepe probe otapala su analizirane i kvantificirane. Količina BPA u slijepim probama je bila niža od LOQ.

Određivanje je provedeno u splitless modu. Plin nosač bio je helij, brzina: 35,698 cm/sek; tlak: 7,0 psi. Određivanje je obavljeno pri konstantnom protoku.

U ovom istraživanju korišteni su standardni ftalata (PAE), dimetil ftalat (DMP;C₁₀H₁₀O₄), dietil ftalat (DEP;C₁₂H₁₄O₄), diizobutil ftalat (DiBP;C₁₆H₂₂O₄), dibutil ftalat (DBP;C₁₆H₂₂O₄), bis(2-etilheksil) ftalat (DEHP;C₂₄H₃₈O₄), di-n-oktil-ftalat (DnOP;C₂₄H₃₄O₄) kupljeni od dr. Ehrenstorfer GmbH (Njemačka). Validacija metode uključivala je određivanje retencije i kvalitativno i kvantitativno praćenje iona. Korišteni n-heksan je HPLC čistoće (Carlo Erba, Milano, Italija). Otopine svakog ftalata pripremljene su u koncentracijama od 1 mg/mL. Otopine ftalata u različitim koncentracijama (0,005, 0,01, 0,1, 0,05, 0,5 µg/mL) pripremljene su razrjeđivanjem u n-heksanu, a zatim su pohranjene u bočicama na -20 °C. Kako bi se izbjegla unakrsna kontaminacija reagensima, materijalima i laboratorijskom opremom, proveden je postupak temeljitog čišćenja: stakleno posuđe namočeno je i oprano u acetonu, sušeno na 140 °C najmanje 4 sata. Sva otapala korištena u analizi testirana su kako bi se provjerila potencijalna prisutnost PAE kontaminacije pomoću GC-MS analize. Ultra čista voda proizvedena je Milli-Q sustavom (Millipore, Bedford, SAD) (Kartalović I sur., 2021.).

GC-MS analiza ftalata

Za pripremu uzorka korištena je QuEChERS metoda. Količina od 5 ml uzorka prebačena je u staklenu epruvetu uz dodatak 5 ml acetonitrila i 5 ml vode. Smjesa je snažno trešena 1 minutu, a zatim nakon dodatka 3 g bezvodnog MgSO₄ i 1 g NaCl, uzorak je ponovno protrešen i potom centrifugiran 5 minuta.

1 ml ekstrakta prebačeno je u epruvetu od 15 ml koja sadrži 150 mg bezvodnog MgSO_4 , 50 mg PSA i 50 mg C_{18} , zatim mućkana 1 minutu i centrifugirana sljedećih 5 minuta (5000 o/min).

Čisti ekstrakt acetonitrila prenesen je u GC bočicu i ubrizgan za analizu.

GC-MS analiza i instrumentacija

Identifikacija ftalata (Kartalović I sur., 2021.) temeljila se na usporedbi vremena zadržavanja vršnih vrijednosti i ciljnih iona s onima dobivenim iz standardne mješavine ftalata (standardi koje je dostavio proizvođač instrumenta). Kvantifikacija se temeljila na vanjskim kalibracijskim krivuljama pripremljenim iz standardne otopine svakog od ispitivanih ftalata.

Provjera vršnih vrijednosti je provedena na temelju retencijskih vremena, a ciljni ioni uspoređeni su s onima vanjskih ftalata. Slijepa probe otapala su analizirane i kvantificirane, a neki ftalati su pronađeni u tim slijepim probama, ali je količina bila niža od LOQ.

Određivanje je provedeno u *splitless* modu. Plin nosač bio je helij, brzina: 35,698 cm/sek; tlak: 7,0 psi. Određivanje je obavljeno pri konstantnom protoku.

FT-IR analiza uzoraka za određivanje prisutnosti mikroplastike:

Svih 20 uzoraka piva bilo je podvrgnuto filtraciji u 2 paralele kroz celulozni filter papir promjera 70 mm s veličinom pora od 11 μm (GE Whatman). Za postupak filtracije korišteni su stakleni lijevci, laboratorijske čaše od 500 ml za skupljanje uzorka, te celulozni filter papir za zadržavanje čestica. Kako bi spriječili vanjsku kontaminaciju laboratorijsko posuđe (stakleni lijevci laboratorijske čaše) prije početka filtracije isprani su acetonom. Nakon završene filtracije sterilnom pincetom korišteni filter papiri su prebačeni u Petrijeve prethodno isprane acetonom. Petrijeve posude odmah su zatvorene nakon postavljanja filter papira. Jedan čisti, neiskorišteni filtarski papir postavljen je kao slijepa kontrola za FT-IR.

Za analizu mikroplastike u pivu korišten je uređaj FT-IR (Spectrum 80 Two, PerkinElmer, Waltham, Massachusetts, USA). Prije početka analize izvor svjetlosti (kristal) na FT-IR uređaju potrebno je prebrisati metanolom. Kao slijepu probu korišten je jedan čisti, neiskorišteni filter papir koji se sterilnom pincetom stavlja na izvor svjetlosti kako bi se snimio spektar pozadine

(eng. background). Uzorak se sterilnom pincetom stavlja na izvor svjetlosti (ZnSe) te se pričvršćuje pomoću poluge kako bi se osigurao dobar kontakt uzorka i kristala. Po završetku snimanja potrebno je popustiti polugu te ukloniti uzorak. Nakon svakog uzorka potrebno je prebrisati izvor svjetlosti metanolom (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany) HPLC čistoće 99,9%. Mjerenja su provedena u ventiliranoj prostoriji pri temperaturi od 25 °C. Kako bi se kontrolirale promjene u atmosferskim razinama CO₂ i H₂O, uključena je značajka kompenzacije atmosferske pare stroja. FT-IR očitavanja analizirana su softverom Perkin-Elmer (Waltham, Massachusetts, SAD) Spectrum 10. Svi uzorci su analizirani u duplikatu.

Na kraju su pomoću skalpela izrezani komadići limenki za svaki uzorak piva (tijelo limenke i poklopac) (**Slika 4**).



Slika 4. Pripremljeni uzorci za analizu sa ocijeđenim filter papirom, tijelom i poklopcem limenke (Izvor: autor)

4. REZULTATI I RASPRAVA

Ovo istraživanje potaknuto je ranijim istraživanjima koje su objavili Habschied i sur. 2023. godine. Naime, u svom istraživanju analizirali su ftalate u pivima pakiranim u aluminijske limenke, PET i staklene boce. Očekivano je bilo da će najveće koncentracije ftalata biti u pivima koja su bila pakirana u PET boce, ali to nije bio slučaj. U pivima pakiranim u aluminijske limenke, pronađene su značajne količine ftalata, više nego u pivima pakiranim u PET boce. Pronađene su posebno visoke koncentracije as bis(2-etilheksil) ftalata, čak 326.81 µg/L u jednom od analiziranih uzoraka piva. Temeljen na tim rezultatima, ovaj diplomski rad bavio se analizom piva proizvedenih u inozemstvu i pakiranih u aluminijske limenke. Rezultati ovo istraživanja prikazani su u **Tablicama 2, 3 i 4.**

Tablica 2 prikazuje osnovne fizikalno-kemijske parametre izmjerene u analiziranim pivima. Vidi se da su piva imala standardnu količinu alkohola, oko 4,5%, što je svojstveno lager pivima koja su i bila većinski zastupljena u ovom istraživanju. pH je također bio u skladu sa stilom piva i kretao se oko 4,2-4,4.

Tablica 2. Osnovni fizikalno-kemijski parametri izmjereni u analiziranim pivima

Svojstvo	OE / °Plato	AL / mL in 100 mL	pH
Uzorak			
1	12	4,6	4,4
2	13	4,5	4,3
3	12	4,5	4,3
4	14	4,5	4,4
5	11	4,5	4,3
6	11	4,6	4,2
7	12	4,4	4,4
8	12	4,2	4,4
9	12	4,3	4,2
10	12	4,5	4,4
11	14	4,5	4,4
12	11	4,4	4,4
13	11	4,2	4,3
14	11	4,3	4,2
15	12	4,5	4,4
16	11	4,5	4,4
17	11	4,4	4,2
18	11	4,2	4,4
19	11	4,3	4,4
20	12	4,4	4,4

Tablica 3 prikazuje koncentracije i vrste ftalata i bisfenola A u analiziranim pivima. Iz tablice je vidljivo da su u analiziranim pivima detektirani i kvantificirani razni ftalati. Najveća koncentracija bis(2-etillheksil) ftalata detektirana je u uzorku 2 i iznosila je 145,075 µg/L. To je značajno manja koncentracija nego ona kvantificirana u radu koji su objavili Habschied i sur. (2023.), ali je ipak vrlo visoka u odnosu na druge uzorke. Koncentracija ovog ftalata iznad 100 µg/L još je detektirana u uzorku 5 (101,804 µg/L). Uzorak 2 je podrijetlom iz BiH, dok je uzorak 5 iz Italije. Još je jedan uzorak imao koncentraciju bis(2-etillheksil) ftalata koja se može tumačiti kao povišena, uzorak 7 je imao 95,802 µg/L. Uzorak 7 je podrijetlom iz Slovačke.

Iako je trenutna preporuka EFSA-e (European Food Safety Agency) da se koncentracije ftalata koji migriraju u hranu ili pića iz ambalaže svedu na 1,5 mg/kg for DEHP (bis(2-etillheksil) ftalat), 0,3 mg/kg for DBP (dibutil ftalat), 30 mg/kg for BBP (benzilbutil ftalat) i 18 mg/kg for DEHA (bis(2-etillheksil) adipat), nije propisano koliko ih smije biti u hrani ili piću. Ostali ftalati su bili u nižim koncentracijama, ali ipak kontinuirano prisutni u svim uzorcima.

Tablica 3. Koncentracije ftalata u analiziranim pivima

	dietil ftalat (µg/L)	di(izobutil) ftalat (µg/L)	dibutil ftalat (µg/L)	bis(2- etillheksil) ftalat (µg/L)
Uzorak				
1	1,933	7,584	8,091	34,122
2	1,125	6,247	5,954	145,075
3	1,830	8,342	7,548	38,287
4	2,429	7,495	5,789	37,128
5	2,610	14,181	13,026	101,804
6	2,396	13,444	10,452	61,233
7	2,037	22,634	32,851	95,802
8	1,535	7,588	7,547	38,913
9	3,846	12,552	11,085	58,051
10	2,116	8,258	6,599	38,590
11	3,766	10,121	7,841	40,156
12	1,589	7,525	7,051	36,594
13	1,846	6,131	5,670	34,698
14	2,249	6,807	6,193	34,032
15	1,507	7,256	6,233	34,769
16	2,897	8,069	7,987	35,761
17	1,401	6,332	4,509	31,766
18	1,605	9,858	8,308	44,505
19	1,699	7,533	5,943	39,186
20	1,605	6,575	5,682	33,791

U **Tablici 4** se mogu vidjeti određene količine bisfenola A u svim uzorcima piva.

Tablica 4. Koncentracije bisfenola A u svim uzorcima piva

Uzorak	Koncentracija BFA ($\mu\text{g/L}$)
1	0.126
2	0.142
3	0.060
4	0.539
5	0.214
6	0.061
7	0.059
8	0.134
9	0.153
10	0.089
11	0.067
12	0.051
13	0.059
14	0.102
15	0.071
16	0.059
17	0.058
18	0.101
19	0.054
20	0.199

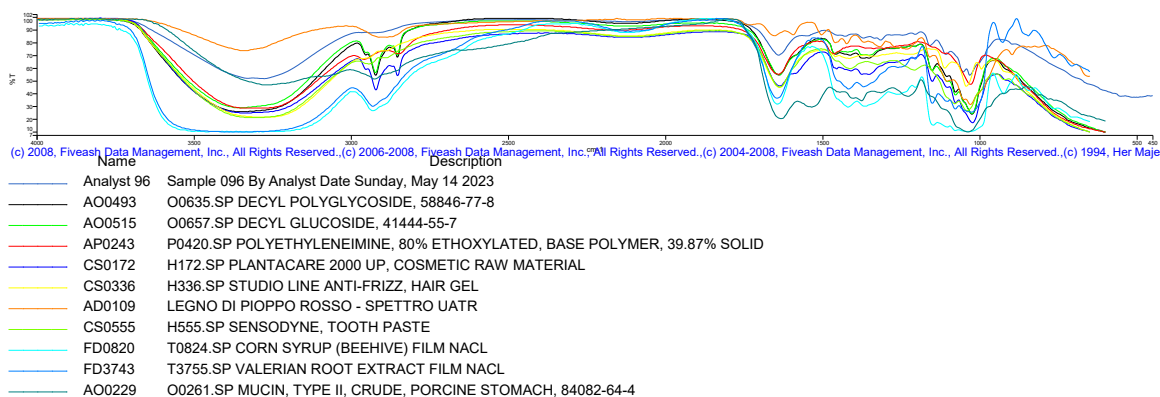
Iz **Tablice 4** se može vidjeti da je bisfenol A također prisutan u svim uzorcima piva. Najveća koncentracija je detektirana u uzorku 7, 0,539 $\mu\text{g/L}$. Ovaj uzorak je podrijetlom iz Slovenije. U ostalim pivima su koncentracije uglavnom bile ispod 100 $\mu\text{g/L}$.

FT-IR analiza je pokazala da se u ovim uzorcima mogu pronaći razne kemikalije, čiji popis je prilično dug. Stoga će se ovdje navesti samo one najčešće i detektirane sa postotkom podudaranja preko 60% u svim uzorcima. Neke od njih su:

- klorirani polietilen
- 6-hidroksiheksil format
- oktaetilen glicol monododecil eter
- polietileneimin celuloza
- polietileneimin, 80% ethoksilarini, bazni polimer

Neke od ovih kemikalija su direktno povezane sa mikroplastikom (npr. klorirani polietilen, polietilenimin celuloza), a neke kemikalije iako se čine nepovezane vjerojatno potječu od raspadanja ili prelaza PET polimera tijekom skladištenja. U većini uzoraka zabilježena je prisutnost neke mikroplastike. Ovo istraživanje bi svakako trebalo proširiti i produbiti da bi se dobila potpunija slika.

Osim mikroplastike, na FT-IR uređaju je zabilježena i prisutnost drugih kemikalija, kao što su boje za drvo, lijekovi za šizofreniju, vlažne maramice za čišćenje, i sl. Primjer analiziranog uzorka na FT-IR uređaju, odnosno grafički prikaz dobivenih rezultata može se vidjeti na **Slici 5**.



Slika 5. Primjer analiziranog uzorka na FT-IR uređaju

5. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata dobivenih ovim istraživanjem, moguće je zaključiti sljedeće:

1. U svim pivima su pronađeni ftalati, od koji je u najvećim koncentracija detektiran bis(2-etilheksil) ftalat i to u uzorku koji je podrijetlom iz BiH.
2. Bisfenol A je također detektiran u svim uzorcima, u najvećoj koncentraciji u uzorku proizvedenom u Sloveniji.
3. FT-IR analiza je pokazala da se u uzorcima nalazi širok spektar kemikalija od kojih su najčešće detektirane - klorirani polietilen, 6-hidroksiheksil format, oktaetilen glicol monododecil eter, polietileneimin celuloza, polietileneimin, 80% ethoksilarini, bazni polimer.

6. LITERATURA

- Adhikari S, Kelkar V, Kumar R, Halden RU: Methods and challenges in the detection of microplastics and nanoplastics: a mini review. *Polymer International*, 71(5):543-551, 2021.
- Asamoah BO, Kanyathare B, Roussey M, Peiponen KE: A prototype of a portable optical sensor for the detection of transparent and translucent microplastics in freshwater. *Chemosphere* 231:161-167, 2019.
- Chen Y, Zhu X, Zeng A: Decoupling analysis between economic growth and aluminum cycle: From the perspective of aluminum use and carbon emissions. *Journal of Environmental Management*, 344:118461, 2023.
- Cox KD, Covernton GA, Davies HL, Dower JF, Juanes F, Dudas SE: Human Consumption of Microplastics. *Environmental Science & Technology*, 53(12):7068-7074, 2019.
- De Feo G, Ferrara C, Minichini F: Comparison between the perceived and actual environmental sustainability of beverage packagings in glass, plastic, and aluminium. *Journal of Cleaner Production*, 333(2):130158, 2022.
- Diaz-Basantos MF, Conesa JA, Fullana A: Microplastics in honey, beer, milk, and refreshments in Ecuador as emerging contaminants. *Sustainability* 12(14): 5514, 2020.
- Donoghue C, Jackson G, Koop J.H, Heuven A.J.M: The Environmental Performance of the European Brewing Sector. *The Brewers of Europe*, Brussels, 2012.
- European Commission (EC). Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food. 2011. Available online: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32011R0010> (pristupljeno 7. prosinca 2022).
- Habib H, Halder S, Lee K, Singh S, Singh S, Yoon A: Separation and Analysis of Microplastics In Freshwater Lakes, Glacier Lakes, and Ocean Systems Around the Lower Mainland. *The Expedition*, 13, 2022.
- Habschied K, Kartalović B, Lazić D, Krstanović V, Mastanjević K. Survey on Phthalates in Beer Packaged in Aluminum Cans, PET and Glass Bottles. *Fermentation*. 2023, 9:125.
- Hartmann NB, Hüffer T, Thompson RC, Hassellöv M, Verschoor A, Dugaard AE, Rist S, Karlsson T, Brennholt N, Cole M, Herrling MP, Hess MC, Ivleva NP, Lusher AL, Wagner M: Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. *Environ Sci Technol*, 53(3):1039-1047, 2019.
- Hegedušić A: Problematika mikroplastike u moru i površinskim vodotocima. Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, 2019.
- Hu Y, Bakker MCM, de Heji PG: Recovery and distribution of incinerated aluminum packaging waste. *Waste Management*, 31(12):2422-2430, 2011.

- Jadhav EB, Singh Sankhla M, Ahmad Bhat R, Bhagat DS: Microplastics from food packaging: An overview of human consumption, health threats, and alternative solutions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16:100608, 2021.
- Kishk SS, ElGamal RA, ElMasry GM: Effectiveness of recyclable aluminum cans in fabricating an efficient solar collector for drying agricultural products. *Renewable Energy*, 133:307-316, 2019.
- Kosuth M, Mason SA, Wattenberg EV: Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PloS One* 13(4):0194970, 2018.
- Kartalović B, Vranešević J, Petrović J, Đurđević B, Ratajac R. Detekcija ostataka mikroplastike razvoj metode za ftalate u medu. *Arhiv veterinarske medicine*, 14:19 - 33, 2021.
- Kumar N, Ukey PD, Francis V, Pratap Singh R, Sahu S: Plastic pellets. U *Polymers for 3D Printing: Methods, Properties, and Characteristics*, (str.307-323). Elsevier Inc, United Kingdom, 2022.
- Lai H, Liu X, Qu M: Nanoplastics and Human Health: Hazard Identification and Biointerface. *Nanomaterials*, 12(8):1298, 2022.
- Liebezeit G, Liebezeit E: Synthetic particles as contaminants in German beers. *Food Additives & Contaminants: Part A* 31(9):1574-1578, 2014.
- Matijašević LJ.: Održive tehnologije u procesima proizvodnje piva, *Kem.ind.*, 64, 9-10, 540-546, 2015.
- Marsh K, Bugusu B: Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues. *J Food Sci*, 72(3):R39-55, 2007.
- Mitrano DM, Wick P, Nowack B: Placing nanoplastics in the context of global plastic pollution. *Nature Nanotechnology*, 16:491-500, 2021.
- Mohebbi, B:The art of packaging: An investigation into the role of color in packaging, marketing, and brandinG. *International Journal of Organizational Leadership*, 3(2):92-102, 2014.
- Nguyen B, Claveau-Mallet D, Hernandez LM, Xu EG, Farner JM, Tufenkji N: Separation and analysis of microplastics and nanoplastics in complex environmental samples. *Accounts of Chemical Research* 52(4):858-866, 2019.
- Nisticò R: Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polymer Testing*, 90:106707, 2020.
- Padmanabhan R, Oliveira MC, Menezes LF: Lightweight metal alloy tailor welded blanks. *Tailor Welded Blanks for Advanced Manufacturing* 97-117, 2011.
- Pham DT, Kim J, Lee S, Kim J, Kim D, Hong S, Jung J, Kwon J: Analysis of microplastics in various foods and assessment of aggregate human exposure via food consumption in Korea. *Environmental Pollution*, 322:121153, 2023.

- Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži. Narodne novine 88/2015, 2015.
- Pravilnik o pivu. Narodne novine 145/2011, 2011.
- Rabah MA: Preparation of aluminium-magnesium alloys and some valuable salts from used beverage cans. *Waste Management*, 23(2):173-182, 2003.
- Rainieri S, Barranco A: Microplastics, a food safety issue?. *Trends in Food Science & Technology* 84:55-57, 2019.
- Rhys Morgan D, Styles D, Thomas Lane E: Packaging choice and coordination distribution logistics to reduce the environmental footprint of small-scale beer value chains. *Journal of Environmental Management*, 307:114591, 2022.
- Rios Mendoza L.M, Balcer M: Microplastics in freshwater environments: A review of quantification assessment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 113:402-408, 2019.
- Rochman CM, Brookson C, Bikker J, Djuric N, Earn A, Bucci K, Hung C: Rethinking microplastics as a diverse contaminant suite. *Environmental Toxicology and Chemistry* 38(4):703-711, 2019.
- Ronca S: Polyethylene. U *Brydson's Plastic Materials (Eighth Edition)*, (str.247-278). Elsevier Inc, United Kingdom, 2017.
- Sewwandi M, Wijesekara H, Upamali Rajapaksha A, Soysa S, Vithanage M: Microplastics and plastics-associated contaminants in food and beverages; Global trends, concentrations, and human exposure. *Environmental Pollution*, 317:120747, 2023.
- Silva AB, Bastos AS, Justino CI, da Costa JP, Duarte AC, Rocha-Santos TA: Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry-A review. *Analytica Chimica Acta* 1017:1-19, 2018.
- Šibalić D, Planinić M, Jurić A, Bucić-Kojić A, Tišma M: Analysis of phenolic compounds in beer: from raw materials to the final product. *Chemical Papers* 75:67-76, 2021.
- Tuler FR, Scott-Taggart R: Aluminum. U *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)* (str.97-100). Elsevier Ltd., Amsterdam, 2001.
- Verran GO, Kurzawa U: An experimental study of aluminum can recycling using fusion in induction furnace. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(5):731-736, 2008.
- Zavodny Pospisil J, Zavodna L.S, Jiranek M: Does the packaging change the perceived taste of beer? Results from a beer experiment. *Market-Tržište*, 32(1):65-78, 2020.
- White C, Zainasheff, J: Yeast: The Practical Guide to Beer Fermentation. *Brewers Publications*, Colorado, 2010.
- Wright SL, Kelly FJ: Plastic and Human Health: A Micro Issue?. *Environmental Science & Technology* 51(12): 6634-6647, 2017.

Xu JL, Thomas KV, Luo Z, Gowen AA: FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 119:115629, 2019.

Web izvori:

Web 1:

https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/DS-056120__custom_7015045/default/table?lang=en&bookmarkId=f30845e4-5f1c-467b-a26a-133f3a366f9d

Web 2:

https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Packaging_waste_statistics

Web 3:

<https://www.aluminum.org/canadvantage>

Web 4:

<https://nanopartikel.info/en/basics/cross-cutting/nanoplastic-in-the-environment/>