

Detekcija mikroplastike pomoću FT-IR tehnologije u pivima pakiranim u aluminijske limenke

Banjac, Sara

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:109:102168>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**

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**

Sara Banjac

**DETEKCIJA MIKROPLASTIKE POMOĆU FT-IR TEHNOLOGIJE U PIVIMA
PAKIRANIM U ALUMINIJSKE LIMENKE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za procesno inženjerstvo

Katedra za bioproceno inženjerstvo

Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij: Prehrambena tehnologija

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 7. srpnja 2023.

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

Komentor: dr. sc. *Vlatko Galić*, zn. sur. (POLJINOS)

Detekcija mikroplastike pomoću FT-IR tehnologije u pivima pakiranim u aluminijske limenke

Sara Banjac, 0113144407

Sažetak:

Čestice mikroplastike su sveprisutne u hrani, piću i okolišu. Izloženost prisutnosti ovim česticama u hrani i piću 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 čestica mikroplastike. Cilj ovog rada je istražiti prisutnost čestica mikroplastike i kemikalija povezanih sa tim česticama u pivu koristeći FT-IR tehnologiju. Današnja tehnologija detekcije mikroplastike oslanja se na semi-kvantitativnu analizu pomoću infracrvene spektroskopije Fourierovom transformacijom. Analizira se transmitanca (T) naturalnog uzorka korištenjem oslabljene ukupne reflektancije (eng. Attenuated Total Reflectance, ATR), te se frekvencijski odziv uzorka koristi za pretraživanje baza referentnih kemijskih spojeva s ciljem pronalaska najboljih podudaranja. U istim uzorcima bile su određene i kemikalije povezane sa česticama mikroplastike, čija analiza je odrađena pomoću GC-MS-a. Analiza je odrađena na pivima proizvedenim i pakiranim u Republici Hrvatskoj, a pakiranim u aluminijske limenke.

Ključne riječi: Mikroplastika, pivo, aluminijske limenke, FT-IR

Rad sadrži: 63 stranice
48 slika
48 tablica
18 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

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

- | | |
|--|---------------|
| 1. prof. dr. sc. Vinko Krstanović | Predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Kristina Mastanjević | član-mentor |
| 3. dr. sc. Vlatko Galić, zn. sur. (POLJINOS) | član-komentor |
| 4. doc. dr. sc. Krunoslav Aladić | zamjena člana |

Datum obrane: 15.rujna 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 technology

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 17th July 2023

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

Co-supervisor: *Vlatko Galić*, PhD, sci. assoc.

Detection of Microplastic in Beer Packaged in Aluminum Cans via FT-IR Technology

Sara Banjac, 0113144407

Summary:

Microplastic particles are ubiquitous in food, drink and the environment. The exposure and presence of microplastic particles in food and drink is being increasingly investigated. Packing beer in aluminum cans ensures the durability of the product in terms of sensory and physico-chemical terms, but the various polymer coatings used in the production of cans can be sources of microplastic particles. The aim of this work is to investigate the presence of microplastic particles and chemicals associated with these particles in beer using FT-IR technology. Today's microplastic detection technology relies on semi-quantitative analysis using Fourier transform infrared spectroscopy. The transmittance (T) of the natural sample is analyzed using Attenuated Total Reflectance (ATR), and the frequency response of the sample is used to search databases of reference chemical compounds with the aim of finding the best matches. Chemicals associated with plastic microparticles will be determined in the same samples, which will be analyzed using GC-MS. The analysis will be performed on beers produced and packaged in the Republic of Croatia, and packaged in aluminum cans. Beer packaged in a glass bottle will be used as a control sample.

Key words: Microplastics, beer, aluminum cans, FT-IR.

Thesis contains: 63 pages
48 figures
48 tables
18 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date: 15th September 2023.

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

Iskreno se zahvaljujem ,

mentorici izv. prof. dr. sc. Kristini Mastanjević na nesebičnoj pomoći, savjetima podrške i ukazanom povjerenju prilikom izrade i pisanja diplomskog rada.

Zatim se zahvaljujem gospođi Snježani Keleković, dipl. ing. na iznimnoj susretljivosti i pomoći prilikom odrađivanja praktičnog dijela ovog diplomskog rada.

I na kraju najveće zahvale mome tati koji mi je bio najveća podrška i oslonac tijekom cjelokupnog studiranja, bez čije ljubavi, truda i zalaganja sve ovo dosad postignuto ne bi imalo smisla i ne bi bilo moguće.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	4
2.1. MIKROPLASTIKA	5
2.1.1. <i>Podjela mikroplastike</i>	6
2.1.2. SVOJSTVA MIKROPLASTIKE	7
2.1.3. <i>Prisutnost mikroplastike u okolišu</i>	8
2.1.4. <i>Utjecaj mikroplastike na živi svijet</i>	9
2.2. PIVO	10
2.3. PAKIRANJE PIVA	12
2.3.1. <i>Zahtjevi za pakiranje piva</i>	13
2.3.2. <i>Aluminijske limenke za pakiranje piva</i>	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. ZADATAK RADA	17
3.2. MATERIJALI I METODE	17
3.2.1. <i>Materijali</i>	17
3.2.2. <i>Metode</i>	19
4. REZULTATI	23
5. RASPRAVA	55
6. ZAKLJUČCI	59
7. LITERATURA	61

Popis oznaka, kratica i simbola

FT-IR	engl. Fourier Transform Infrared Spectroscopy
PE	polietilen
PET	polietilen-tereftalat
PS	polistiren
HDPE	polietilen visoke gustoće
LDPE	polietilen niske gustoće
PVC	polivinilklorid
PP	polipropilen
PA	najlon
CA	celulozni acetat
PU	poliuretan
SBR	stiren- butadienska guma
PCB	poliklorirani bifenili
DDT	diklor-difenil-trikloretan
NP	nanofenoli
PAU	policiklički aromatski ugljikovodici

1. UVOD

Plastika se pod utjecajem vjetrova, sunca i valova razgrađuje na manje fragmente nazvane mikroplastika, a ti fragmenti se nakupljaju u okolišu. Općenito, mikroplastika nije toksična za organizme, ali produljena izloženost može dovesti do toksičnosti zbog prisutnosti aditiva poput pigmenta, plastifikatora i dr. Mikroplastika također lako apsorbira različite organske onečišćujuće tvari. Prilično je raširena i može se pronaći u oceanima, na obalama i u unutrašnjosti. Često je prenose vjetrovi s različitih izvora i na kraju se taloži na tlu, onečišćujući izvore vode. Prisutnost mikroplastike utječe na sve tri komponente okoliša (tlo, zrak i voda) i štetno utječe na ljudsko zdravlje. Životinje također unose mikroplastiku putem hrane, što može biti smrtonosno. Iako je plastika postala sastavni dio svakodnevnog života, šanse za unošenje mikroplastike hranom u ljudi su manje u usporedbi s unosom čestica s odjeće, ambalaže, građevinskih materijala i kuhinjskih aparata. (Nerland i sur., 2014; Prata, 2018).

Pivo se rangira kao peto najkonzumiranije piće u svijetu te se sastoji od vode, pivskog kvasca, hmelja i ječma. Osim staklene ambalaže, često se pakira u metalne (alumijske) i plastične spremnike. Trenutno se često koriste alumijske limenke kao oblik metalne ambalaže za pivo koje imaju unutarnje premaze kako bi se spriječio kontakt aluminija s pivom, budući da aluminij može imati štetne učinke po senzoričku proizvodnju, ali i ljudsko zdravlje. Limenke od aluminija imaju nekoliko prednosti, a to su: lagana masa, izdržljivost, mogućnost slaganja, brzo hlađenje i lakše recikliranje. Nedostatci limenki uključuju veće troškove nepovratne ambalaže, nepraktičnost za izravnu konzumaciju i potencijalno onečišćenje okoliša. Što se tiče migracije aluminija, ona je minimalna u materijalima s zaštitnim premazima. Zbog premaza, u pivu pakiranom u alumijske limenke su pronađene i čestice mikroplastike. Kod materijala bez takvih premaza, migracija ovisi o pH vrijednosti samog prehrambenog proizvoda. (Robertson, 1993; Marić, 2009).

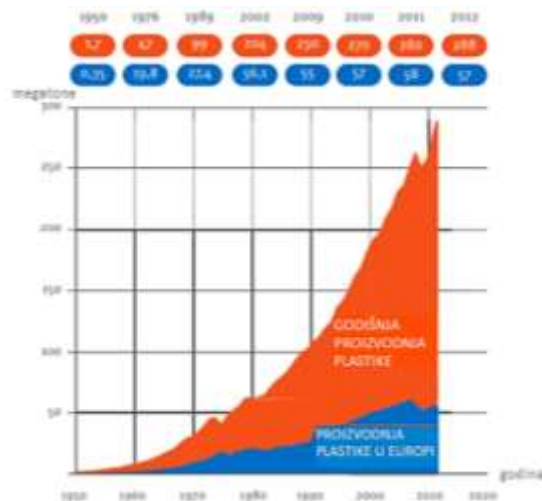
Ukratko, čestice mikroplastike se nalaze posvuda u hrani, piću i okolišu te znanstvenici sve više obraćaju pažnju na proučavanje moguće izloženosti i pojavljivanja čestica mikroplastike u hrani i piću. Iako pakiranje piva u alumijske limenke pomaže u očuvanju kvalitete proizvoda u smislu senzorskih i fizikalno-kemijskih svojstava, važno je napomenuti

da polimerni premazi koji se koriste u proizvodnji limenki mogu doprinijeti prisutnosti čestica mikroplastike.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. MIKROPLASTIKA

Plastika je generički izraz za polimere koje proizvodi čovjek. Proces dobivanja plastike provodi se polimerizacijom monomera iz ulja ili plina, a također i iz ugljena, prirodnih plinova, celuloze ili lateksa. U kemijski sastav plastike najviše se ubrajaju ugljikovodici, ali i aditivi kao što su primjerice punila, pigmenti, stabilizatori, antioksidansi i usporivači gorenja. Aditivi se dodaju kako bi plastika dobila određena željena svojstva. Najznačajnije vrste polimernih materijala su: polietilen-tereftalat (PET), polietilen (PE), polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), polivinilklorid (PVC), polipropilen (PP), polistiren (PS), najlon (PA) te celulozni acetat (CA). Nadalje, neka od osnovnih svojstava polimera su: kemijska (degradacija, topljivost, gorivost, barijerna svojstva), mehanička (čvrstoća, istezanje, tvrdoća), fizikalna (temperatura taljenja, gustoća, viskoznost), optička (transparentnost) i električna vodljivost. Zahvaljujući brojnim prednostima, proizvodnja plastike je u posljednjih 60 godina značajno porasla te još uvijek raste. Njezina godišnja proizvodnja iznosi oko 300 milijuna tona i prikazana je na **Slici 1**. Iako se plastika gotovo nikako ne razgrađuje ona podliježe djelovanju okolišnih čimbenika. Pod utjecajem vjetra, sunca i valova dolazi do degradacije plastike na sitnije fragmente, odnosno na tzv. mikroplastiku prilikom čega se kao takva akumulira u okolišu. Europska agencija za sigurnost hrane (eng. European Food Safety Authority, EFSA) definirala je mikroplastiku kao heterogenu mješavinu polimernih materijala koji mogu biti različitih oblika, fragmenti, vlakna, peleti, film, pahuljice ili kuglice u rasponu od 0,1 do 5,0 μm . (Nerland i sur., 2014).



Slika 1. Ukupna godišnja proizvodnja plastike ne uključujući PET, PA i poliakrilna vlakna (Nerland i sur., 2014.).

2.1.1. Podjela mikroplastike

Dakle, plastične čestice čiji je promjer manji od 5 mm pripadaju mikroplastici. Prvi puta su se pojavile tijekom sedamdesetih godina prošlog stoljeća, a mogu dospjeti u okoliš direktno ili razaranjem većih plastičnih komada. Mikroplastika koja dopijeva u okoliš direktno (koja je primarni izvor) je proizvedena u svojoj konačnoj veličini za različite potrebe kozmetičke industrije (npr. zubne paste). S druge strane, veliki komadi plastike s vremenom postaju krhki i stari zbog utjecaja okolišnih čimbenika poput UV zračenja, valova i drugih abiotičkih faktora te se razore na veličinu promjera 5 mm (mikroplastika koja predstavlja sekundarni izvor). Postoji i treća kategorija mikroplastike, tzv. industrijska plastika koja obuhvaća pelete sastavljene od smole i veličine 1 mm koji se koriste kao prekursori u procesu proizvodnje same plastike. (Ivar do Sul i Costa, 2013; Curley i sur., 1996).

Gledano po obliku, najčešći tipovi mikroplastike u okolišu su sfere (kuglice), peleti, pahuljice, nepravilni fragmenti i vlakna (Slika 2). Od navedenih tipova najzastupljenija su plastična vlakna, a zatim granule i filmovi (odnosno tanke prevlake). Još jedna podjela čestica mikroplastike je po boji iz razloga što se mogu pojaviti u različitim bojama: crvena, bijela, prozirna, plava, zelena, crna, ljubičasta, žuta i smeđa. (Nerland i sur., 2014).



Slika 2. Vrste mikroplastike (Izvor: Barletta i sur. 2019)

2.1.2. Svojstva mikroplastike

Ako se pogleda kemijski sastav plastike, ona predstavlja složenu smjesu monomera i aditiva koji služe kao sirovine za njezinu proizvodnju. Kemijski sastojci za termoplastične proizvode uključuju PE, PP, PS i PVC. PET, poliuretan (PU) i stiren-butadienska guma (SBR) se dodaju kao aditivi u termoreaktivnim proizvodima. (Zhang i sur., 2019). Plastika se također može razlikovati po gustoći, a najgušće vrste plastike su PET i PVC.

Općenito gledano, mikroplastika nije toksična za organizam, ali do trovanja dolazi nakon dugotrajne izloženosti mikroplastici zbog prisutnosti određenih aditiva kao što su pigmenti, plastifikatori, stabilizatori i dr. (Sun i sur., 2019.). Osim toga, moguće je izlučivanje navedenih plastičnih aditiva kao što su trajne organske onečišćujuće tvari i potencijalno toksični elementi jer se akumuliraju na mikroplastici, a time se povećava njihov toksični učinak.

Mikroplastika također ima specifična fizikalna i kemijska svojstva koja se mijenjaju zbog izloženosti zračenju i oksidaciji koji dovode do degradacije polimera. Također, mikroplastika je po sastavu manje gustoće od vode, ali prilikom izloženosti vodenoj sredini na njoj se nakupljaju različiti mikroorganizmi i stvaraju biofilm koji dovodi do povećanja gustoće te posljedično

tonjenja i taloženja na morskom dnu. Velika aktivna površina mikroplastike predstavlja jedan od nekoliko razloga zašto se na njoj se talože teški metali te patogene i organske tvari koje povećavaju njezinu toksičnost. (Barletta i sur., 2019.).

Drugim riječima, jedno od svojstava mikroplastike jest hidrofobnost koja dovodi do toga da se na nju lako vežu različita organska onečišćivala kao što su poliklorirani bifenili (PCB), diklor-difenil-trikloretan (DDT), nanofenoli (NP), policiklički aromatski ugljikovodici (PAU), dioksini i furani te teški metali kao što su olovo, kadmij, arsen i formaldehid. Osim gustoće, njezina veličina čini je također i dobrim adsorberom tako da je njena površina pogodna za adsorpciju primjerice biofilma. Uzimajući to u obzir, mikroplastika također može biti vektor štetnih mikroorganizma u hranidbenom lancu. Dokazano je da jačina adsorpcije ovisi o sastavu plastičnog materijala što rezultira time da polimeri HDPE, LDPE i PP akumuliraju veće količine organskih spojeva od PET-a ili PVC-a. Osim toga, jačina adsorpcije ovisi i o veličini i boji plastičnih čestica. (Barletta i sur., 2019.).

2.1.3. Prisutnost mikroplastike u okolišu

Mikroplastika je sveprisutna i nalazi se u oceanima, na obalama i u unutrašnjosti. Najčešće je donesena vjetrom iz različitih izvora i tako sedimentira na tlo, odakle završava u vodonosnicima te u krajnjem slučaju onečišćuje vodu za piće. Put mikroplastike u okolišu je međusobno povezan sa sve tri sastavnice i u svakoj od njih se pronalaze štetni utjecaji. (Welden, 2019.).

U vodenim ekosustavima mikroplastika se nalazi u svim dijelovima stupca vode i predstavlja najveći problem. Zbog svoje strukture polimeri imaju specifičnu gustoću koja je manja od gustoće vode što dovodi do plutanja plastike i mikroplastike na površini vode. Međutim, površinu mikroplastike mogu kolonizirati organizmi (npr. alge) i tako povećati težinu čestica, odnosno promijeniti gustoću, a samim time smanjiti uzgon što omogućuje potapanje. Nadalje, koncentracija mikroplastike u oceanima ovisi o periodu u kojem je uzorkovana te je u konačnici kao zbroj djelovanja obalnih vjetrova, kolonizacije čestica mikroplastike i utjecaja uzgona, točna raspodjela mikroplastike u vodenom stupcu još uvijek nepoznata. Mikroplastika iz kozmetičkih proizvoda, proizvoda za čišćenje i sl., a najvećim dijelom iz perilica za rublje koje

ispuštaju mikrovlakna, završava u otpadnim komunalnim vodama. Mikrovlakna dolaze iz sintetičkih tkanina od kojih se proizvodi velik dio odjeće. Nadalje, čestice mikroplastike prolaze kroz filtre na UPOV-ima te one direktnim ispuštanjem obrađene vode ili korištenjem otpadnog mulja završavaju u rijekama ili tlu odakle putuju u ostale sastavnice okoliša. Značajne količine mikroplastike nalaze se u vodenim vrstama koje su namijenjene za ljudsku prehranu čime mikroplastika putem hranidbenog lanca može završiti u ljudskom organizmu. Mikroplastika se nalazi u različitim prehrambenim proizvodima i pićima (morski plodovi, pivo, med, šećer, sol i voda za piće). (Welden, 2019.).

Što se tiče mikroplastike u tlu, ona može dospjeti na plažu pomoću vjetra, izravnim odbacivanjem plastičnog otpada i ispuštanjem iz UPOV-a. Velike količine mikroplastike nalaze se u estuarijima koji se nalaze u blizini industrijskih postrojenja gdje dolazi do miješanja slatkovodnih i morskih voda. Čestice koje se nađu na plaži podvrgnute su visokim temperaturama, pri čemu čestice tamnije boje privlače još više sunčevog zračenja te površine pješčanih plaža zajedno s takvim česticama mogu doseći temperaturu do 40 °C tijekom ljeta. Sljedeći izvor mikroplastike u tlu je poljoprivreda jer mikroplastika može biti ispuštena uslijed degradacije direktno iz stakleničkih materijala i folija te iz otpadnog mulja, vode za navodnjavanje i biokrutina te gnojiva. (Welden, 2019.).

Neki od izvora mikroplastike koja kruži zrakom su: sintetička tkanina, trošenje guma, gradska prašina, građevinski materijali, emisije iz industrije, promet, itd. Širenje mikroplastike zrakom ovisi o vertikalnom gradijentu koncentracije onečišćivala, brzini i smjeru vjetra, precipitaciji i temperaturi. (Prata, 2018.).

2.1.4. Utjecaj mikroplastike na živi svijet

Postoji više puteva unosa mikroplastike u životinjski organizam, a to su kontakt s onečišćenim sedimentima, disanjem ili unosom hrane. Mikroplastika može biti unesena direktno ili putem organizma koji je već kontaminiran mikroplastikom. Povećanjem količine mikroplastike u okolišu, sve više organizama je ugroženo od unosa i mogućeg štetnog utjecaja. Mikroplastika može kružiti hranidbenim lancem od plijena do predatora. Izlaganje česticama mikroplastike putem zraka može utjecati na zdravlje i funkcioniranje organizma ili čestice ostaju inertne sve

dok organizam ne uquine, a zatim se plastika opet vraća u okoliš. (Welden, 2019) Nadalje, životinje neselektivno zamjenjuju hranu s mikroplastikom te na taj način unose velike količine mikroplastike koje mogu biti smrtonosne. Mikroplastika se nakuplja u crijevima, uzrokuje lažnu zasićenost i dolazi do smanjenja apetita, a samim time i hranjenja. Nakupljena plastika također može adsorbirati hranjive tvari u probavnom sustavu koje su potrebne organizmu za normalno funkcioniranje. (Prata, 2018.).

Kako je plastika postala sastavni dio života ljudi, mogućnost unosa mikroplastike putem hrane manja je u usporedbi s unošenjem čestica putem odjeće, ambalaže, građevinskih materijala i preko kuhinjskih aparata. Unesene čestice mikroplastike mogu sedimentirati u respiratornim organima te izazvati intersticijske bolesti pluća i kronični bronhitis. Ukoliko se mikroplastika unosi dulji period, moguće su promjena na kromosomima, neplodnost, pretilost i pojava tumora. Aditivi koji poboljšavaju svojstva plastike oštećuju živčani sustav, uzrokuju endokrine poremećaje, oštećenja testisa i imuniteta te imaju kancerogen utjecaj na jetru i bubrege. Čestice nanoplastike mogu prijeći krvno-moždanu barijeru, visoko-selektivnu propusnu barijeru neophodnu za neuronsko funkcioniranje i ključnu za održavanje potrebne homeostaze i zaštitu mozga od toksina. (Prata, 2018.).

2.2. PIVO

Pivo je peto najčešće konzumirano piće u svijetu, iza čaja, kave, mlijeka i gaziranih pića. Ono je proizvod koji se sastoji od vode, pivskog kvasca, hmelja i ječma. Osnovu za preradu i proizvodnju kvalitetnih vrsta piva predstavlja kvaliteta sirovine i poznavanje njenih fizikalnih i kemijskih karakteristika te utjecaj na tehnološke procese. (Šakić, 2005.).

Osnovna sirovina za proizvodnju slada je pivski ječam. U svijetu su poznate dvije vrste ječma, a to su zimski ječam (ozima) i ljetni ječam (jara). Pivski kvasac je živi mikroorganizam koja razlaže šećere iz slada u alkohol etanol i ugljikov dioksid. Osim što pivo služi kao osvježavajući napitak, bogato je ugljikohidratima, vitaminima i mineralima (Tablica 1.). (Šakić, 2005.).

Tablica 1. Sadržaj minerala i vitamina u pivu (Šakić, 2005.).

Sadržaj mineralnih tvari u pivu		Sadržaj vitamina u pivu	
	mg/L		mg/L
Natrij	44	Vitamin A	0,004
Kalcij	35	Vitamin D	0,001
Magnezij	96	Vitamin E	0,070
Ukupni fosfor	319	Tiamin B1	0,029
Sulfati	167	Riboflavin B2	0,335
Kloridi	174	Niacin B3	7,773
Kalij	554	Pantotenska kiselina B5	1,490
Silikati	106	Piridoksin B6	0,619
Nitrati	22	Cijanokobalamin B12	0,0008
Bakar	0,10	Folna kiselina B9	0,080
Željezo	0,11	Vitamin H (Biotin)	0,012
Mangan	0,06	Kolin	160

Pivo se može podijeliti u kategorije prema sirovinama, boji, težinskom dijelu ekstrakta, volumnom udjelu alkohola te prema vrsti kvasca. Pivo se prema sirovinama može podijeliti na ječmeno sladno pivo, raženo pivo te pšenično pivo, prema boji na svijetla, tamna i crna piva, a prema težinskom dijelu ekstrakta na slaba (6-8 %), standardna (10-12 %) i jaka piva (preko 15 %). Nadalje, prema volumnom udjelu alkohola postoje bezalkoholna (do 0,5 %),

standardna (preko 3,5 %) i jaka piva (preko 5 %), a prema vrsti kvasca postoje piva donjeg i piva gornjeg vrenja. (Šakić, 2005.).

2.3. PAKIRANJE PIVA

Ambalaža je sredstvo koje skladišti robu (proizvod) i štiti je od vanjskih utjecaja do uporabe. Za pakiranje piva se pored staklene ambalaže također upotrebljavaju metalna (aluminijaska) te plastična ambalaža.

Tradicionalna i ujedno najčešća ambalaža za pakiranje piva je staklena boca zatvorena zatvaračem, nakon čega slijedi pasterizacija piva u boci nakon zatvaranja te je to jedan od najčešćih načina osiguravanja mikrobiološke stabilnosti. Cilj je zagrijati pivo na dovoljno visoku temperaturu i održavati ga na toj razini tijekom određenog vremenskog razdoblja kako bi se uništili svi mikroorganizmi koji mogu uzrokovati kvarenje. Pivarska industrija je razvila vlastitu mjeru učinkovitosti pasterizacije koristeći pasterizacijske jedinice (PU). Jedna PU predstavlja zadržavanje piva na temperaturi od 60°C tijekom jedne minute. Otprilike 10 PU smatra se dovoljnim za adekvatno tretiranje većine pivskih boca. Čep, izrađen od bijelog lima, uključuje materijal s kompresibilnom podstavom i tijekom vremena je mijenjao svoj sastav, konstruirajući se od kombinacija čvrstog pluta, plastike i aluminijaska folije. Danas je uporaba pluta neuobičajena, a većina čepova je obložena polivinil-kloridom (PVC) ili ponekad polietilenom visoke gustoće (HDPE). Dodavanje aluminijaska folije poboljšava njegova barijerna svojstva. (Robertson, 1993.).

Prvo uspješno pakiranje piva u metalnu ambalažu provedeno je 1933. u Newarku, gdje je proizvedeno 2.000 limenki direktno za tržište. Do kraja 1935., otprilike 36 američkih pivovara prešlo je na konzervirano pivo. Glavni izazov s limenkama za pakiranje piva je sprječavanje migracije metalnih iona iz pocinčanog čelika. Prisutnost metalnih iona rezultira neželjenim metalnim okusom i mutnoćom. Na početku su se koristili premazi, ali tek oko 1960. razvijena je epoksi-fenolna smola koja učinkovito sprječava otpuštanje metalnih iona (Robertson, 1993).

Upotreba premaza poli(vinil klorid)/poli(viniliden) kopolimera za pakiranje piva u plastične boce od polietilen tereftalata (PET) započela je početkom 1980-ih u Velikoj Britaniji, ali tada

nije bila široko prihvaćena u pivovarama drugih europskih zemalja. Međutim, tijekom 1990-ih sve je veći trend korištenja plastične ambalaže. Premaz ima za cilj osigurati prihvatljivu barijeru za kisik, spriječiti gubitak okusa piva i smanjiti propusnost ugljičnog dioksida iz boce. (Robertson, 1993.).

2.3.1. Zahtjevi za pakiranje piva

Kreiranje ambalaže je složen proces koji zahtijeva suradnju stručnjaka iz različitih područja. Prema definiciji, ambalaža mora učinkovito smjestiti određeni sadržaj i osigurati njegovu zaštitu tijekom cijelog ciklusa, od trenutka pakiranja, preko transporta, skladištenja, pa sve do korištenja od strane potrošača. Osim svoje zaštitne uloge, ambalaža ima i druge funkcije koje uključuju olakšavanje skladištenja i transporta, poboljšanje prodaje, povećanje uporabnosti te olakšavanje komunikacije. (Vujković i sur., 2007.).

Zahvaljujući svojoj kiselosti, odnosno pH vrijednošću oko 4, pivo je samo po sebi dovoljno zaštićeno od mikrobiološkog kvarenja. Eliminacija nekultiviranih kvasaca, koji bi inače mogli napredovati u rastu i razvoju, postiže se primjenom pasterizacije i sterilnog hladnog filtriranja. Međutim, tijekom razdoblja skladištenja pivo može proći nepovratne transformacije kao što su pojava mutnoće, razvoj okusa i povećanje intenziteta boje.

Glavni faktori koji pridonose kvarenju piva i promjenama su povišene razine kisika i izloženost svjetlosti. Posebno, oksidacija linolne kiseline predstavlja ključnu kemijsku reakciju koja dovodi do nastanka spojeva odgovornih za okus sličan kartonu. Kada je u kombinaciji sa svjetlošću i određenim metalnim ionima, dolazi do ubrzanog gubitka okusa. (Robertson, 1993.).

Tijekom procesa fermentacije, kisik prisutan u pivu se troši, što rezultira smanjenjem razine kisika na približno 40-50 dijelova po milijardu (ppb) prije pakiranja. Međutim, u fazi pakiranja pivo dolazi u dodir sa atmosferskim kisikom, što dovodi do razine kisika koja se kreće od 250-500 ppb, što je ekvivalentno 0,1-0,2 mililitara kisika u boci ili limenci od 350 mililitara. Stoga, rok trajanja piva obuhvaća razdoblje od 80 do 120 dana tijekom kojeg se mogu dogoditi promjene u okusu i boji. Već nakon 30 dana od pakiranja, primjetna je razlika između svježeg

upakiranog piva i piva koje je upakirano 30 dana prije. Pivari nastoje brzo smanjiti razinu kisika u pivu na manje od 50 ppb nakon pakiranja i održavati je na toj razini što je duže moguće. (Robertson, 1993).

2.3.2. Aluminijske limenke za pakiranje piva

Trenutačno se najčešće koriste limenke od aluminijske kao oblik metalne ambalaže za pakiranje piva (Slika 3.). Takve limenke imaju unutarnji premaz kako bi se spriječio kontakt aluminijske s pivom zbog njegove štetnosti. Limenke se sastoje od dva dijela - tijela i poklopca - i dizajnirane su da izdrže unutarnji tlak od 6,2 bara. Debljina stjenki im je 0,09 mm, a dostupne su u volumenima od 0,25, 0,33 ili 0,50 litara. Nakon punjenja, pivo u limenkama prolazi proces pasterizacije, što rezultira prepoznatljivim pasterizacijskim okusom ili okusom sličnim kruhu. Međutim, ako se pivo u limenkama skladišti dulje vrijeme, može razviti okus koji podsjeća na kupus, što dovodi do smanjenja voćnog okusa i aromatičnih svojstava (Marić, 2009).



Slika 3. Pivo u limenci (Laurence, 2015.).

Limenke imaju nekoliko prednosti, uključujući to što su lagane, izdržljive, pružaju mogućnost slaganja jedna na drugu, brzo hlađenje nakon pasterizacije i prije konzumacije, jednostavniju reciklažu u usporedbi sa staklenim bocama te pogodnost za transport i skladištenje. S druge

strane, postoje i neki nedostaci povezani s limenkama, poput više cijene nepovratne ambalaže, nepraktičnosti za izravnu konzumaciju i moguće onečišćenje okoliša. Osim toga, u pivu pakiranom u aluminijske limenke su pronađene i čestice mikroplastike. (Bogdanović i sur., 2022.).

Što se tiče migracije aluminija, ona je minimalna u materijalima s zaštitnim premazom, dok ovisi o pH vrijednosti samog prehrambenog proizvoda u materijalima koji nemaju takav premaz. Kiseli proizvodi obično pokazuju izraženiju migraciju aluminija. Dodatno, aluminij se može koristiti kao aditiv u obliku aluminijevih soli (emulgatori, zgušnjivači, sredstva za rahljenje) radi poboljšanja trajnosti, svježine i organoleptičkih svojstava.

Upotreba aluminija je raširena u pivarskoj industriji, gdje se koristi za proizvodnju filtera, fermentora i ambalaže poput limenki. Aluminij može dospjeti u pivo iz samih sirovina, a njegova koncentracija raste tijekom proizvodnog procesa. Koncentracija aluminija u svijetlom pivu pakiranom u aluminijsku limenku pri temperaturi od 4°C obično iznosi od 170 do 360 µg/L, ali može se povećati do 520 µg/L pri temperaturi od 22°C. (Halambek i sur., 2016.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK RADA

Zadatak ovog diplomskog rada bio je istražiti prisutnost čestica mikroplastike i kemikalija povezanih sa tim česticama u 9 vrsta piva proizvedenih i pakiranih u Republici Hrvatskoj (RH), a pakiranog u aluminijske limenke. Analiza se provela koristeći tehnologiju FT-IR spektroskopije. U prvom dijelu zadatka određivana je prisutnost čestica mikroplastika iz filtrata piva, u drugom dijelu zadatka korišteni filter papir se podrgnuo FT-IR analizi te su se u trećem dijelu zadatka pomoću FT-IR-a analizirale i aluminijske limenke piva.

Prisutnost polimernih čestica mikroplastike u uzorcima (filtratima piva, filter papirima i dijelovima aluminijskih limenki) određene je pomoću infracrvenog spektrometra Perkin Elmer Spectrum IR.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Materijali

Pribor

- Pinceta
- Petrijeve zdjelice s poklopcima
- Laboratorijske čaše
- Stakleni lijevci
- Laboratorijski stalci
- Laboratorijski prsteni
- Filter papir
- Marker za označavanje
- Skalpel

Uzorci piva

1. Svjetlo lager pivo, pasterizirano – Uzorak 1
2. Svjetlo Lager pivo, pasterizirano – Uzorak 2
3. Keller Helles, nefiltrirani lager – Uzorak 3
4. Svijetli pils – Uzorak 4
5. Svijetlo lager pivo, pasterizirano – Uzorak 5
6. Svjetlo lager pivo, pasterizirano – Uzorak 6
7. Ale/Lager, rezano pasterizirano – Uzorak 7
8. Svjetlo lager pivo, pasterizirano – Uzorak 8
9. Svjetlo lager pivo, pasterizirano – Uzorak 9



Slika 4. Uzorci piva za analizu (Izvor: autor).

3.2.2. Metode

3.2.2.1. Priprema uzoraka

Pripremljeno je i korišteno tri vrste uzoraka za svaki od 9 uzoraka piva. Vanjska kontaminacija je spriječena na način da je laboratorijsko posuđe isprano metanolom prije početka filtracije. Prvo su svi uzorci piva filtrirani pomoću lijevka i filter papira u laboratorijske čaše (Slika 5.). Nakon provedene filtracije koja je trajala 20-30 minuta, ocijeđeni filter papiri su izuzeti za svaku vrstu piva te pomoću pincete prenijeti u prethodno sterilizirane Petrijeve zdjelice naznačene odgovarajućim rednim brojem uzorka piva (Slika 6.). Na kraju su pomoću skalpela izrezani komadići limenki za svaki uzorak piva (tijelo limenke i poklopac) (Slika 6.).



Slika 5. Filtracija uzoraka piva u laboratorijskim uvjetima (Izvor: autor).



Slika 6. Pripremljeni uzorci za analizu sa ocijeđenim filter papirom, tijelom i poklopcem limenke (Izvor: autor).

3.2.2.2. Analiza uzoraka pomoću FT-IR spektroskopije

Upotrijebljena tehnika za analizu filtriranog piva, natopljenog filter papira i izrezanih aluminijskih limenki piva naziva se FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), a uređaj koji se pri tome koristio je infracrveni spektrometar Spectrum One Perkin-Elmer (Slika 7.). Ovaj spektrometar ima mogućnost analize čvrstih, tekućih i plinovitih uzoraka korištenjem odgovarajućih dodataka u osnovnoj konfiguraciji. Prije nego što je počela analiza izvor svjetlosti (kristal) na FT-IR uređaju je prebrisan metanolom. Korišten je jedan čisti filter papir koji je sterilnom pincetom stavljen na izvor svjetlosti te se na taj način snimio spektar pozadine. Uzorci su podvrgnuti analizi koja koristi FT-IR tehniku, što uključuje njihovo postavljanje na ravan ZnSe kristal pod kutem pada zrake od 45° . Spektralni raspon obuhvaćao je valne duljine od 4000 do 650 cm^{-1} s rezolucijom od 4 cm^{-1} . Svaki uzorak je podvrgnut spektroskopskoj analizi deset puta, a dobiveni spektri predstavljaju njihovu prosječnu vrijednost.

Uzorci su se sterilnom pincetom stavljali na izvor svjetlosti (ZnSe) te su se pomoću poluge pričvrstili čime je osiguran dobar kontakt uzorka i kristala. Nakon što je snimanje završeno

popuštena je poluga i uzorak se uklonio. Nakon svakog uzorka prebrisan je izvor svjetlosti metanolom (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany) HPLC čistoće 99,9%. Mjerenja su realizirana u ventiliranoj prostoriji na temperaturi od 25 °C. Uključena je značajka kompenzacije atmosferske pare stroja da bi se kontrolirale promjene u atmosferskim razinama CO₂ i H₂O.

IR spektri su snimljeni pomoću računalnog programa Perkin Elmer Spectrum One. Nakon pokretanja programa, snimljen je spektar pozadine koji je instrument automatski oduzeo od spektra uzorka. Ravni uzorak je postavljen na ZnSe kristal, a dobar kontakt između uzorka i kristala osiguran je pomoću poluge za primjenu sile (Slika 8.). Odabrani su radni parametri, te su snimljeni spektri uzoraka. Dobiveni spektri su zatim analizirani korištenjem istog računalnog programa. Postupak se može sažeti na sljedeći način:

1. Računalo se uključi, a zatim FTIR spektrometar. Pokrene se program i snimi spektar pozadine.
2. Unese se oznaka uzorka i eventualne napomene, zajedno s željenim rasponom valnih brojeva (4000 do 650 cm⁻¹), spektralnom rezolucijom od 4 cm⁻¹ i brojem snimanja (10 puta) u izborniku.
3. Pažljivo se očiste sakupljeni polimerni materijali, budući da FT-IR tehnika posebno analizira površinski sloj uzorka.
4. Uzorak se postavi na ZnSe kristal i osigura se dobar kontakt između uzorka i kristala pomoću poluge za primjenu sile.
5. Nakon završetka snimanja, pritisak se otpusti i uzorak ukloni.



Slika 7. FTIR spektrometar Spectrum One Perkin-Elmer (Izvor: autor).



Slika 8. Osiguravanje kontakta između uzorka (natopljeni filter papir) i kristala (Izvor: autor).

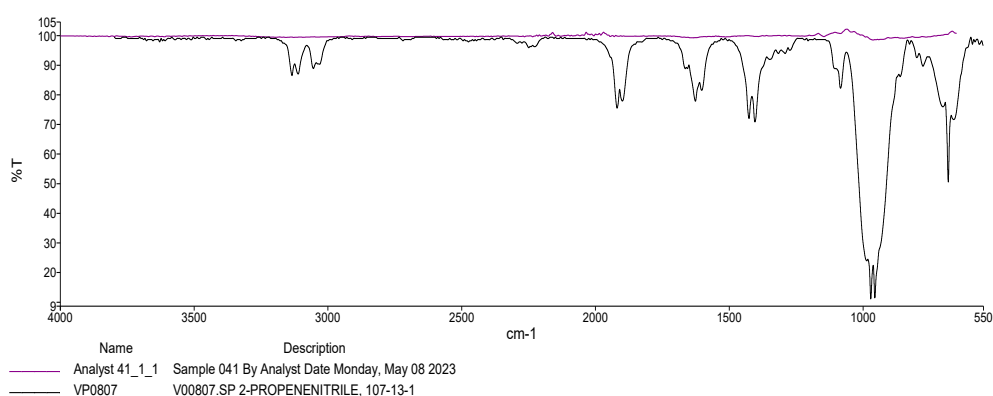
4. REZULTATI

Tablica 2. Rezultati analize (Uzorak 1) pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postotkom podudaranja.

Ime spoja	Podudarnost (%)
Celuloza	0,919315
Mikrokristalna zrnca celuloze ph102.sp Genfarma 00f231-12593	0,868779
Pamuk – spektar UATR-a	0,865531
Mikrokristalna zrnca celuloze ph101.sp	0,846817
Clozapine kapsule	0,839729
Mikrokristalna zrnca celuloze	0,82637
P0954.sp Polietilenimin celuloza, 9032-36-4	0,817968
Celuloza.sp	0,806332
P0429.sp celuloza, prosječna vel. čestica 50 mikrona, 9004-34-6	0,791752
P0352.sp KimWipes	0,788222

Tablica 3. Rezultati druge i treće analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 1, Clozapine kapsule, pomoću FTIR uređaja.

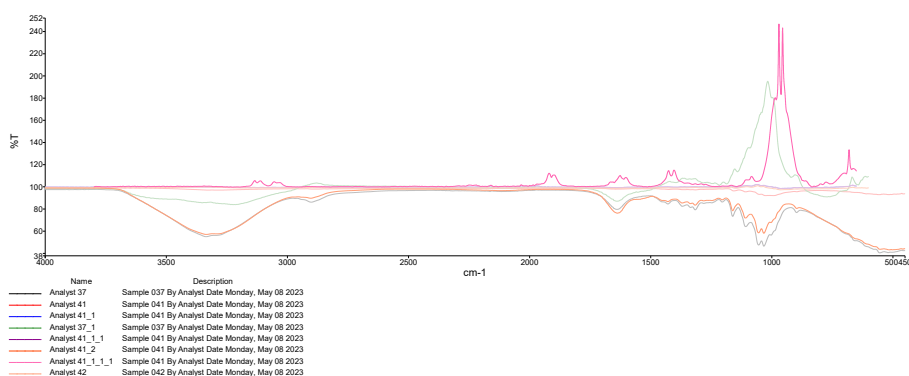
Ime spoja	Podudarnost (%)
Prirodni pamuk	0,699307
Clozapine kapsule	0,650183
Celuloza.sp	0,625944
Metil celuloza	0,624936
Rayon	0,616983
V00807.SP 2-propenenitril, 107-13-1	0,603312



Slika 9. FT-IR spektar propilen- nitrila.

Tablica 4. Rezultati analize (Uzorak 2) pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postotkom podudarnosti.

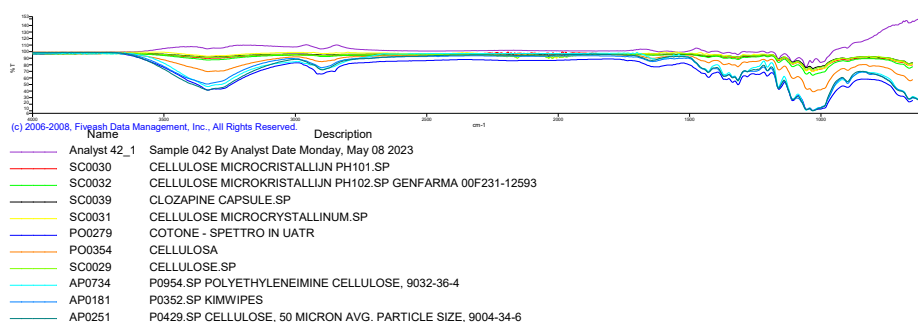
Ime spoja	Podudarnost (%)
P0420.sp polietilenimin, 80 % etoksiliran; osnovni polimer; 39,87 % čvst	0,802208
Crveno topolovo drvo - spektar UATR-a	0,801956
Mikrokristalna zrnca celuloze PH101.SP	0,800736
O0657.SP dekil glukozid, 41444-55-7	0,800499
Mikrokristalna zrnca celuloze PH102.SP Genfarma 00F231-12593	0,789959
Celuloza.sp	0,788122
H243.SP Neutrogena, krema	0,78489
Mikrokristalna zrnca celuloze	0,784055
P0429.sp celuloza, prosječna vel. čestica 50 mikrona, 9004-34-6	0,782602



Slika 10. FT-IR spektar (Uzorak 2).

Tablica 5. Rezultati druge analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 2.

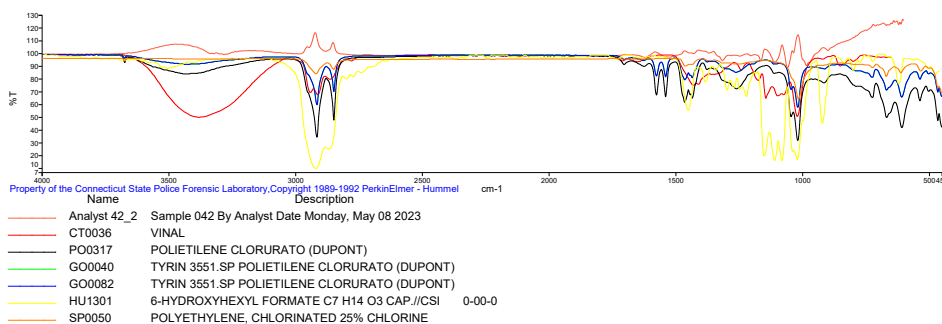
Ime spoja	Podudarnost (%)
Mikrokristalna zrnca celuloze PH101.sp	0,689497
Mikrokristalna zrnca celuloze PH102.SP Genfarma 00F231-12593	0,686963
Clozapine kapsule	0,680056
Mikrokristalna zrnca celuloze	0,676325
Pamuk – spektar UATR-a	0,671323
Celuloza	0,668628
Celuloza.sp	0,667382
P0954.sp Polietilenimin celuloza, 9032-36-4	0,665622
P0352.SP KimWipes	0,662415
P0429.sp celuloza, prosječna vel. čestica 50 mikrona, 9004-34-6	0,660339



Slika 11. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 2.

Tablica 6. Rezultati treće analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u O0657.SP dekil glukozidu 41444-55-7, pomoću FTIR uređaja.

Ime spoja	Podudarnost (%)
Vinil	0,678102
Polietilen kloruriran (DuPont)	0.642238
Tyrin 3551.SP Polietilen kloruriran (DuPont)	0,641629
6-hidroksiheksilov format C7 H14 O3 KAP.//CSI 0-00-0	0.625861
Polietilen, klorirani - 25% klor	0,610056



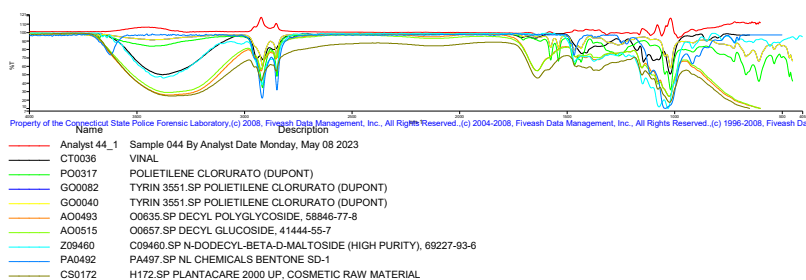
Slika 12. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u O0657.SP dekil glukozidu 41444-55-7, P0954.sp, polietilenimin celuloze 9032-36-4.

Tablica 7. Rezultati analize (Uzorak 3) pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

Ime spoja	Podudarnost (%)
H336.SP Studio Line Anti-Frizz, gel za kosu	0,828852
P0420.sp polietilenimin, 80 % etoksiliran; osnovni polimer; 39,87 % čvst	0,81976
H548.SP Parexyl, pasta za zube	0,800098
H555.SP Sensodyne, pasta za zube	0,792511
O0657.SP dekil glukozid, 41444-55-7	0,788206
O0635.SP dekil poliglikozid, 58846-77-8	0,786203
H243.SP Neutrogena, krema	0,776158
H546.SP Odol perlicka, pasta za zube	0,775218
H028.SP Camill, losion za tijelo	0,768451
H545.SP Odol, pasta za zube	0,768368

Tablica 8. Rezultati druge analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 3, O0635.SP dekil poliglikozida 58846-77-8, pomoću FTIR uređaja.

Ime spoja	Podudarnost (%)
Vinil	0,701775
Polietilen kloruriran (DuPont)	0,698602
Tyrin 3551.SP Polietilen kloruriran (DuPont)	0,698464
O0635.SP Dekil poliglikozid, 58846-77-8	0,689909
O0657.SP dekil glukozid, 41444-55-7	0,679962
C09460.SP N-dodecil-beta-D-maltozid (visoka čistoća), 69227-93-6	0,673585
PA497.SP NL Chemicals Bentone SD-1	0,661386
H172.SP Plantacare 2000 UP, kozmetička sirovina	0,65079



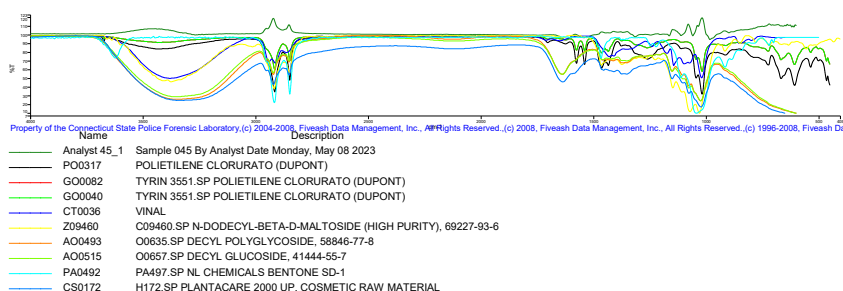
Slika 13. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 3, O0635.SP dekil poliglikozida 58846-77-8.

Tablica 9. Rezultati analize (Uzorak 4) pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

Ime spoja	Podudarnost (%)
H336.SP Studio Line Anti-Frizz, gel za kosu	0,829363
P0420.sp polietilenimin, 80 % etoksiliran; osnovni polimer; 39,87 % čvst	0,824051
O0635.SP dekil poliglikozid, 58846-77-8	0,789698
O0657.SP dekil glukozid, 41444-55-7	0,788682
H548.SP Parexyl, pasta za zube	0,788384
H555.SP Sensodyne, pasta za zube	0,780764
H028.SP Camill, losion za tijelo	0,772515
H299.SP Pantenol voda za lice, losion za lice	0,77172
H172.SP Plantacare 2000 UP, kozmetička sirovina	0,768694
H243.SP Neutrogena, krema	0,766631

Tablica 10. Rezultati druge analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 4, O0635.SP dekil poliglikozida 58846-77-8, pomoću FTIR uređaja.

Ime spoja	Podudarnost (%)
Polietilen kloruriran (DuPont)	0,698264
Tyrin 3551.SP Polietilen kloruriran (DuPont)	0,698118
Vinil	0,697327
C09460.SP N-dodecil-beta-D-maltozid (visoka čistoća), 69227-93-6	0,683239
O0635.SP dekil poliglikozid, 58846-77-8	0,677741
O0657.SP dekil glukozid, 41444-55-7	0,671304
PA497.SP NL Chemicals Bentone SD-1	0,659977
H172.SP Plantacare 2000 UP, kozmetička sirovina	0,63769



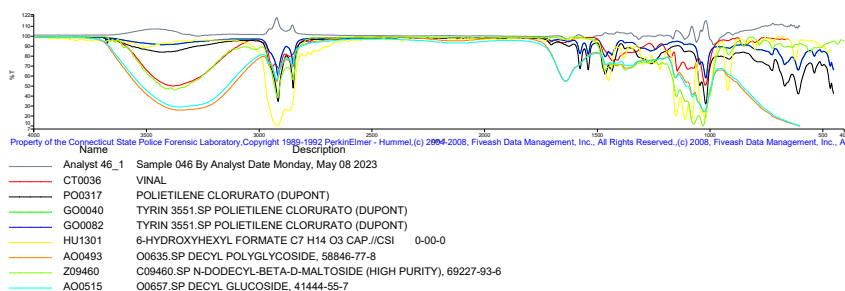
Slika 14. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 4, O0635.SP dekil poliglikozida 58846-77-8.

Tablica 11. Rezultati analize (Uzorak 5) pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

Ime spoja	Podudarnost (%)
P0420.sp polietilenimin, 80 % etoksiliran; osnovni polimer; 39,87 % čvst	0,802135
H336.SP Studio Line Anti-Frizz, gel za kosu	0,800227
Mikrokristalna zrnca celuloze PH101.SP	0,782916
Crveno topolovo drvo - spektar UATR-a	0,779677
O0635.SP dekil poliglikozid, 58846-77-8	0,779568
O0657.SP dekil glukozid, 41444-55-7	0,778624
Mikrokristalna zrnca celuloze PH102.SP Genfarma 00F231-12593	0,775219
Celuloza	0,771089
H548.SP Parexyl, pasta za zube	0,782602
H243.SP Neutrogena, krema	0,768191

Tablica 12. Rezultati druge analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 5, O0635.SP dekil poliglikozida 58846-77-8, pomoću FTIR uređaja.

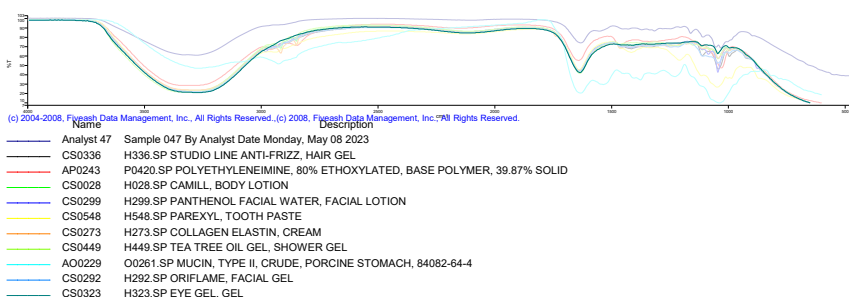
Ime spoja	Podudarnost (%)
Vinil	0,682649
Polietilen kloruriran (DuPont)	0,65633
Tyrin 3551.SP Polietilen kloruriran (DuPont)	0,656137
6-hidroksiheksilov format C7 H14 O3 KAP.//CSI 0-00-0	0,636401
O0635.SP dekil poliglikozid, 58846-77-8	0,632467
C09460.SP N-dodecil-beta-D-maltozid (visoka čistoća), 69227-93-6	0,629789
O0657.SP dekil glukozid, 41444-55-7	0,62606



Slika 15. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 6, O0635.SP dekil poliglikozida 58846-77-8.

Tablica 13. Rezultati analize (Uzorak 6) pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

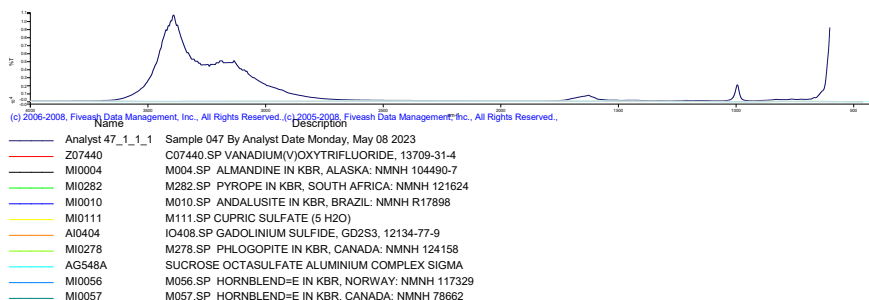
Ime spoja	Podudarnost (%)
H336.SP Studio Line Anti-Frizz, gel za kosu	0,853633
P0420.sp polietilenimin, 80 % etoksiliran; osnovni polimer; 39,87 % čvst	0,825111
H028.SP Camill, losion za tijelo	0,818418
H299.SP Pantenol voda za lice, losion za lice	0,805617
H548.SP Parexyl, pasta za zube	0,805168
H273.SP Kolagen elastin, krema	0,802089
H449.SP Gel s čajevcem, gel za tuširanje	0,801442
O0261.SP Mukin tip II, sirovi svinjski želudac, 84082-64-4	0,792681
H292.SP Oriflame, gel za lice	0,792417
H323.SP Gel za oči	0,790988



Slika 16. FT-IR spektar (Uzorak 6).

Tablica 14. Rezultati druge analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 6, P0420.sp polietilenimina 80 % etoksiliranog; osnovni polimer; 39,87 % čvstog, pomoću FTIR uređaja.

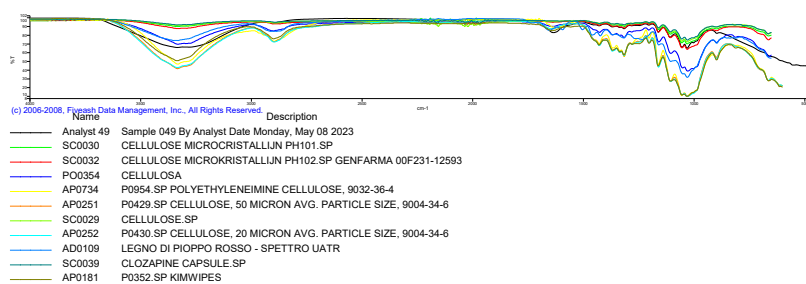
Ime spoja	Podudarnost (%)
C07440.SP Vanadijev (V) oksitrifluorid, 13709-31-4	0,999682
M004.SP Almandin u KBR-u, Aljaska: NMNH 104490-7	0,961681
M282.SP Pirop u KBR-u, Južna Afrika: NMNH 121624	0,952653
M010.SP Andaluzit u KBR-u, Brazil: NMNH R17898	0,950842
M111.SP Bakrov (II) sulfat pentahidrat	0,945869
IO408.SP Gadolinijski sulfid, GD2S3, 12134-77-9	0,930912
M278.SP Flogopit u KBR-u, Kanada: NMNH 124158	0,929432
Kompleks aluminijskog sulfata sa sukroza oktasulfatom, Sigma	0,928451
M056.SP Hornblenda u KBR-u, Norveška: NMNH 117329	0,928054
M057.SP Hornblenda u KBR-u, Kanada: NMNH 78662	0,927912



Slika 17. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 6.

Tablica 15. Rezultati analize (Uzorak 7) pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudaranja.

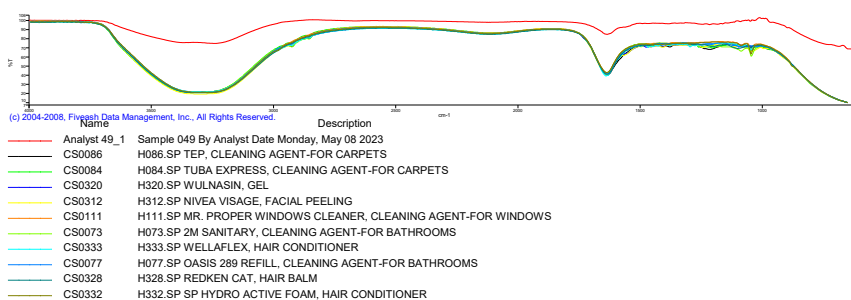
Ime spoja	Podudarnost (%)
Mikrokristalna zrnca celuloze PH101.sp	0,858893
Mikrokristalna zrnca celuloze PH102.SP Genfarma 00F231-12593	0,856271
Celuloza	0,854092
P0954.sp Polietilenimin celuloza, 9032-36-4	0,842823
P0429.sp celuloza, prosječna vel. čestica 50 mikrona, 9004-34-6	0,839393
Celuloza.sp	0,839095
P0430.sp celuloza, prosječna vel. čestica 20 mikrona, 9004-34-6	0,835732
Crveno topolovo drvo - spektar UATR-a	0,835694
Clozapine kapsule	0,835651
P0352.SP KimWipes	0,835329



Slika 18. FT-IR spektar (Uzorak 7).

Tablica 16. Rezultati druge analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 7.

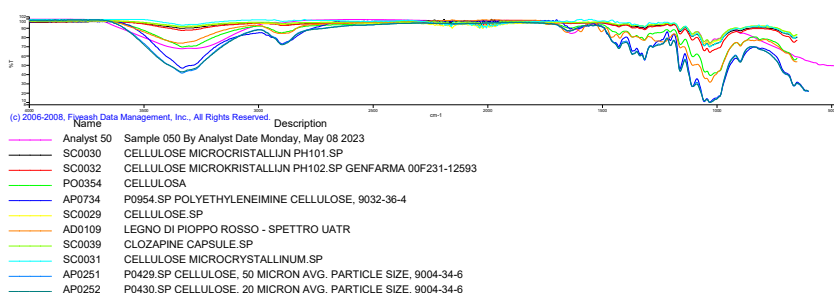
Ime spoja	Podudarnost (%)
H086.SP TEP, sredstvo za čišćenje tepiha	0,872558
H084.SP Tuba Express, sredstvo za čišćenje tepiha	0.868593
H320.SP Wulnasin, gel	0.867231
H312.SP Nivea Visage, piling za lice	0.866732
H111.SP Mr. Proper Windows Cleaner, sredstvo za čišćenje prozora	0.861848
H073.SP 2m Sanitary, sredstvo za čišćenje kupaonica	0.861462
H333.SP WellaFlex, regenerator za kosu	0.860366
H077.SP Oasis 289 Refill, sredstvo za čišćenje kupaonica	0.859666
H328.SP Redken Cat, balzam za kosu	0.859469
H332.SP Sp Hydro Active Foam, regenerator za kosu	0.857598



Slika 19. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 7.

Tablica 17. Rezultati analize (Uzorak 8) sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

Ime spoja	Podudarnost (%)
Mikrokristalna zrnca celuloze PH101.sp	0,799609
Mikrokristalna zrnca celuloze PH102.SP Genfarma 00F231-12593	0,796169
Celuloza	0,795477
P0954.sp Polietilenimin celuloza, 9032-36-4	0,781573
Celuloza.sp	0,779259
Crveno topolovo drvo - spektar UATR-a	0,777922
Clozapine kapsule	0,775315
Mikrokristalna zrnca celuloze	0,77375
P0429.sp celuloza, prosječna vel. čestica 50 mikrona, 9004-34-6	0,772029
P0430.sp celuloza, prosječna vel. čestica 20 mikrona, 9004-34-6	0,768229



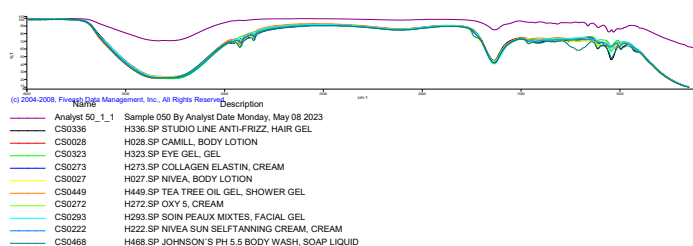
Slika 20. FT-IR spektar (Uzorak 8).

Tablica 18. Rezultati druge analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 8.

Ime spoja	Podudarnost (%)
Mikrokristalna zrnca celuloze ph102.sp Genfarma 00f231-12593	0,828921
Mikrokristalna zrnca celuloze ph101.sp	0,818215
Clozapine kapsule	0,813909
Celuloza	0,806741
Celuloza.sp	0,800755
Mikrokristalna zrnca celuloze	0,786886
P0954.sp Polietilenimin celuloza, 9032-36-4	0,745615
P0429.sp celuloza, prosječna vel. čestica 50 mikrona, 9004-34-6	0,71878
P0352.sp KimWipes	0,714754
Pamuk – spektar UATR-a	0,707893

Tablica 19. Rezultati treće analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u P0954.sp Polietilenimin celulozi.

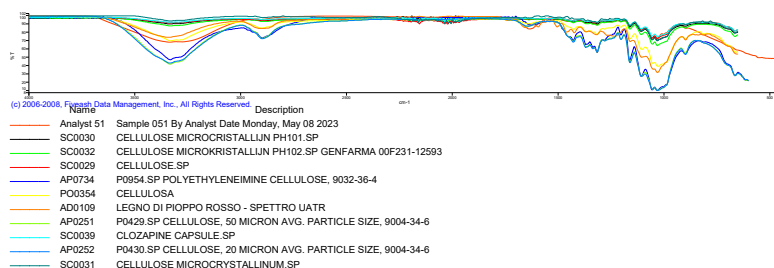
Ime spoja	Podudarnost (%)
H336.SP Studio Line Anti-Frizz, gel za kosu	0,830082
H028.SP Camill, losion za tijelo	0,809869
H323.SP Gel za oči	0,787549
H273.SP Kolagen elastin, krema	0,785572
H027.SP Nivea losion za tijelo	0,785401
H449.SP Gel s čajevcem, gel za tuširanje	0,784489
H272.SP Oxy 5 krema	0,782206
H293.Sp Soin Peaux Mixtes, gel za lice	0,781346
H222.SP Nivea Sun, krema za samopotamnivanje	0,777822
H468.Sp Johnson'S Ph 5.5, sapun za tijelo	0,775777



Slika 21. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u P0954.sp Polietilenimin celulozi.

Tablica 20. Rezultati analize (Uzorak 9) pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

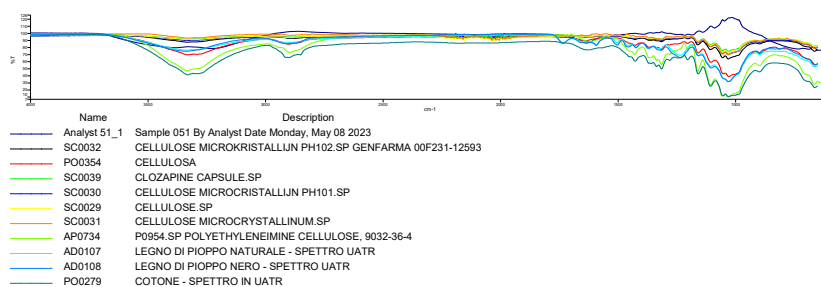
Ime spoja	Podudarnost (%)
Mikrokristalna zrnca celuloze PH101.sp	0,803587
Mikrokristalna zrnca celuloze PH102.SP Genfarma 00F231-12593	0,796242
Celuloza.sp	0,787854
P0954.sp Polietilenimin celuloza, 9032-36-4	0,785487
Celuloza	0,782489
Crveno topolovo drvo - spektar UATR-a	0,782148
P0429.sp celuloza, prosječna vel. čestica 50 mikrona, 9004-34-6	0,780384
Clozapine kapsule	0,778155
P0430.sp celuloza, prosječna vel. čestica 20 mikrona, 9004-34-6	0,778023
Mikrokristalna zrnca celuloze	0,777591



Slika 22. FT-IR spektar Uzorak 9.

Tablica 21. Rezultati druge analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 9.

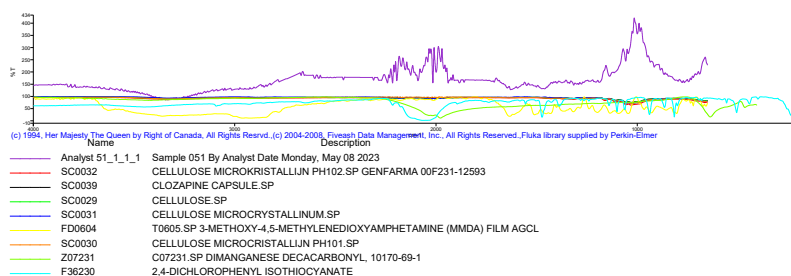
Ime spoja	Podudarnost (%)
Mikrokristalna zrnca celuloze ph102.sp Genfarma 00f231-12593	0,738115
Celuloza	0,731057
Clozapine kapsule	0,722426
Mikrokristalna zrnca celuloze PH101.sp	0,721232
Celuloza.sp	0,700534
Mikrokristalna zrnca celuloze	0,692746
P0954.sp Polietilenimin celuloza, 9032-36-4	0,635151
Drvo oraha - spektar UATR-a	0,62107
Drvo crne topole - spektar UATR-a	0,615194
Pamuk – spektar UATR-a	0,613848



Slika 23. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u Uzorak 9.

Tablica 22. Rezultati treće analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u P0954.sp Polietilenimin celulozi.

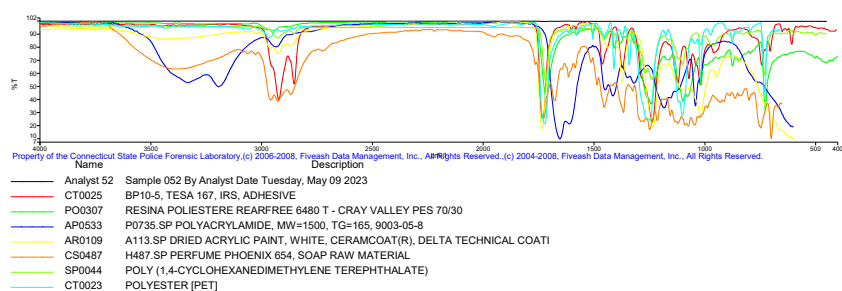
Ime spoja	Podudarnost (%)
Mikrokristalna zrnca celuloze ph102.sp Genfarma 00f231-12593	0,483014
Clozapine kapsule	0,450531
Celuloza.sp	0,440269
Mikrokristalna zrnca celuloze	0,437428
T0605.sp 3-metoksi-4,5-metilendioksifenetilamin (mmda) film AgCl	0,406618
Mikrokristalna zrnca celuloze PH101.sp	0,398107
C07231.sp dimangan dekarbonil, 10170-69-1	0,390043
2,4-diklorofenil izotiocijanat	0.374622



Slika 24. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u P0954.sp Polietilenimin celulozi.

Tablica 23. Rezultati analize gornjeg dijela unutrašnjosti limenke (Uzorak 1) sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

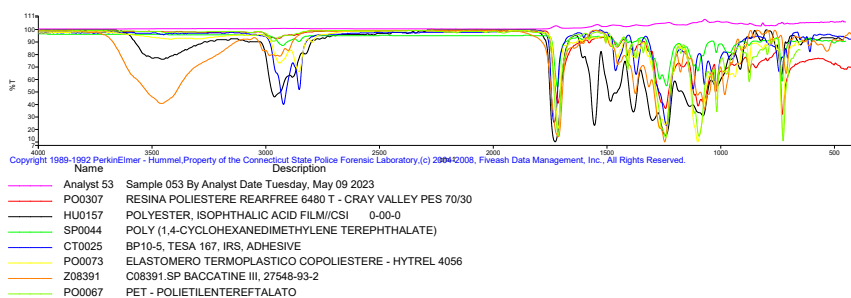
Ime spoja	Podudarnost (%)
BP10-5, Tesa 167 IRS, adheziv	0,582008
Resina poliestera rearfree 6480T - Cray Valley PES 70/30	0,554458
P0735.SP poliakrilamid, MW=1500, TG=165, 9003-05-8	0,538009
A113.SP osušena bijela akrilna boja, Ceramcoat(R), Delta Technical Coati	0,534363
H487.SP parfem Phoenix 654, sirovina za sapun	0,534228
Poli (1,4-cikloheksan-dimetilen tereftalat)	0,529706
Poliester [PET]	0,528268



Slika 25. FT-IR spektar gornjeg dijela unutrašnjosti limenke (Uzorak 1).

Tablica 24. Rezultati druge analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u gornjem dijelu unutrašnjosti limenke Uzorak 1.

Ime spoja	Podudarnost (%)
Resina poliestera rearfree 6480T - Cray Valley PES 70/30	0,654416
Poliester, film s izofatnom kiselinom//CSI 0-00-0	0,627715
Poli (1,4-cikloheksan-dimetilen tereftalat)	0,621107
BP10-5, Tesa 167 IRS, adheziv	0,596497
Elastomer termoplastični kopoliester - Hytrel 4056	0,591508
C08391.SP Bakatin III, 27548-93-2	0,591494
PET - polietilentereftalat	0,587318



Slika 26. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u gornjem dijelu unutrašnjosti limenke (Uzorak 1).

Tablica 25. Rezultati analize gornjeg dijela vanjske strane limenke (Uzorak 1) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

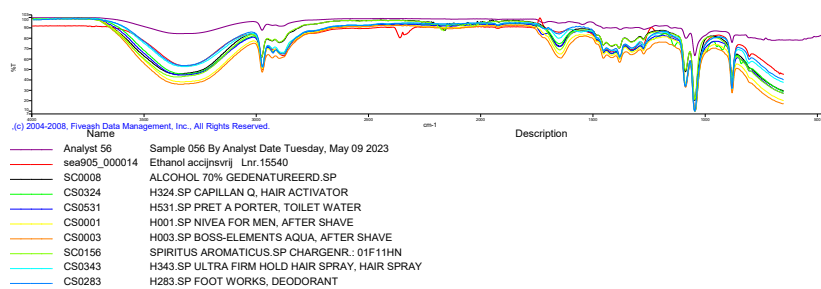
Ime spoja	Podudarnost (%)
Resina epoksida solida eew 750	
Fenoksi smola	
C09015.SP gama-(4-fluorofenil)-gama-butlakton, 51787-96-3	
C04679.SP bisfenol a dimetileter, 1568-83-8	
P0510.SP fenoksi smola, MW=60000, TG=100, 25068-38-6	
P0283.SP fenoksi smola, MW=50000, TG=100, 25068-38-6	
C03967.SP ciklopropil(4-fluorofenil)metanol, 827-88-3	
Termootporna epoksidna smola	

Tablica 26. Rezultati analize poklopca limenke (Uzorak 1.) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

Ime spoja	Podudarnost (%)
Alkohol 70% denaturiran.sp	0,960046
Aromatični spiritus.sp chargenr.: 01F11HN	0,95375
H531.sp Pret a Porter, toaletna vodica	0,948943
H001.SP Nivea za muškarce, aftershave	0,947801
Etanol oslobođen poreza Lnr.15540	0,947574
H324.sp Capillan Q, aktivator kose	0,94749
H343.sp ultra jaki lak za kosu	0,946562
Etanol denaturiran	0,946288
H319.sp Pro-Vital, sprej za stopala	0,944804

Tablica 27. Rezultati analize unutrašnje strane dna limenke (Uzorak 1) sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

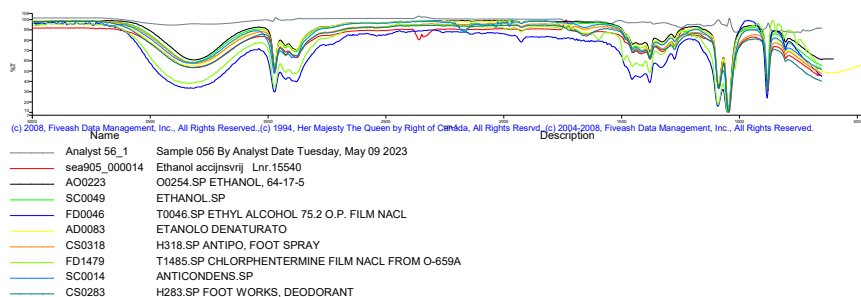
Ime spoja	Podudarnost (%)
Etanol oslobođen poreza Lnr.15540	0,935211
Alkohol 70% denaturiran.sp	0,926043
H324.sp Capillan Q, aktivator kose	0,911542
H531.sp Pret a Porter, toaletna vodica	0,910823
H001.SP Nivea za muškarce, aftershave	0,910294
H003.SP Boss-Elements Aqua, aftershave	0,901093
Aromatični spiritus.sp chargenr.: 01F11HN	0,900904
H343.sp ultra jaki lak za kosu	0,897726
H283.SP Foot Works, dezodorans	0,895202



Slika 27. FT-IR spektar unutrašnje strane dna limenke (Uzorak 1).

Tablica 28. Rezultati analize vanjske strane dna limenke (Uzorak 1) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

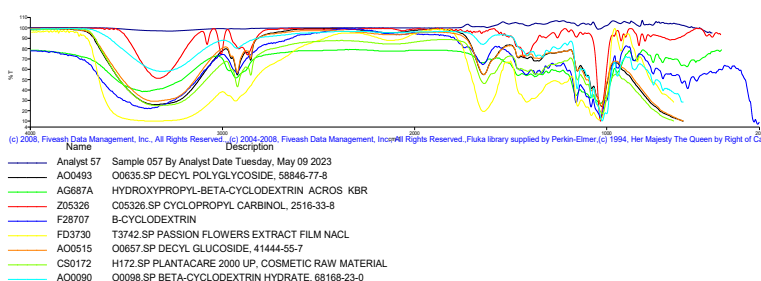
Ime spoja	Podudarnost (%)
Etanol oslobođen poreza Lnr.15540	0,787924
O0254.sp etanol, 64-17-5	0,653904
Etanol.sp	0,646112
T0046.sp etilni alkohol 75.2 O.P. film NaCl	0,627652
Etanol denaturiran	0,608463
H318.SP Antipo, sprej za stopala	0,608267
T1485.sp klorfentermin film NaCl iz O-659A	0,601448
antikondenzator.sp	0,594993
H283.SP Foot Works, dezodorans	0,587722



Slika 28. FT-IR spektar vanjske strane dna limenke (Uzorak 1).

Tablica 29. Rezultati analize gornjeg dijela unutrašnjosti limenke (Uzorak 2) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

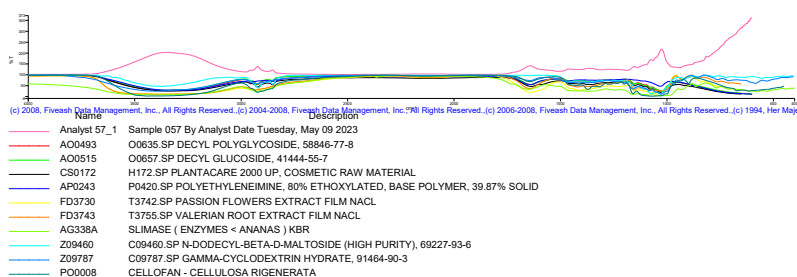
Ime spoja	Podudarnost (%)
O0635.sp dekil poliglikozid, 58846-77-8	0.597303
Hidroksietil-beta-ciklodekstrin Acros KBR	0.590969
C05326.sp ciklopropilol, 2516-33-8	0.587065
Beta-ciklodekstrin	0.582776
T3742.sp ekstrakt pasiflora film NaCl	0.577011
o0657.sp decilov glikozid, 41444-55-7	0.576959
H172.sp Plantacare 2000 up, kozmetička sirovina	0.574705
O0098.sp beta-ciklodekstrin hidrat 68168-23-0	0.574434



Slika 29. FT-IR spektar gornjeg dijela unutrašnjosti limenke (Uzorak 2).

Tablica 30. Rezultati druge analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u gornjem dijelu unutrašnjosti limenke (Uzorak 2).

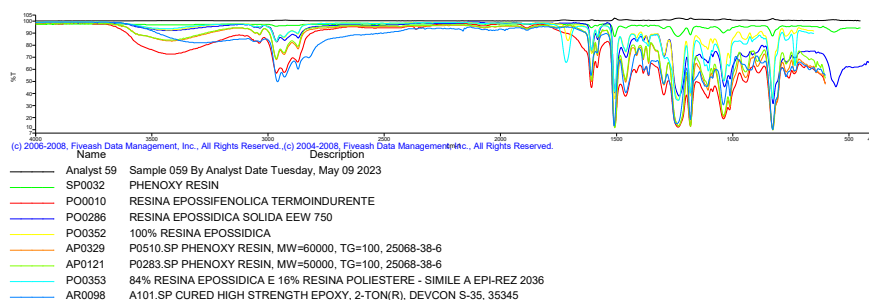
Ime spoja	Podudarnost (%)
O0635.sp dekil poliglikozid, 58846-77-8	0,987892
o0657.sp decilov glikozid, 41444-55-7	0,9865
H172.sp Plantacare 2000 up, kozmetička sirovina	0,97603
P0420.sp polietilenimin, 80 % etoksiliran; osnovni polimer; 39,87 % čvst	0,825019
T3742.sp ekstrakt pasiflora film NaCl	0,810088
T3755.sp ekstrakt korijena valerijane film NaCl	0,790977
Slimase (enzimi < ananas) KBR	0,788028
C09460.SP N-dodecil-beta-D-maltozid (visoka čistoća), 69227-93-6	0,785237
C09787.sp gama-ciklodekstrin hidrat, 91464-90-3	0,784564
Celofan - regenerirana celuloza	0,780461



Slika 30. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u gornjem dijelu unutrašnjosti limenke Uzorak 2.

Tablica 31. Rezultati analize gornjeg dijela vanjske strane limenke (Uzorak 2) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postotkom podudaranja.

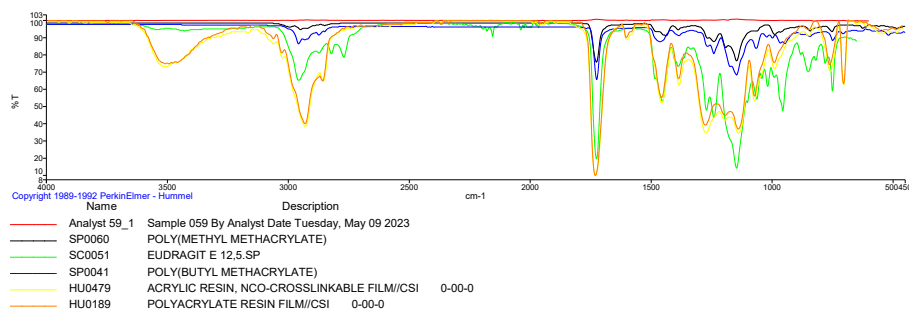
Ime spoja	Podudarnost (%)
Fenoksi smola	0,931997
Termootporna epoksidna smola	0,917415
Kruta epoksidna smola EEW 750	0,916793
100 % epoksidna smola	0,913669
P0510.SP fenoksi smola, MW=60000, TG=100, 25068-38-6	0,906067
P0283.SP fenoksi smola, MW=50000, TG=100, 25068-38-6	0,899374
84% epoksidna smola i 16% poliesterska smola - slično EPI-REZ 2036	0,896105
Visokočvrsta epoksidna smola, 2-ton(r), Devcon S-35, 35345	0,870987



Slika 31. FT-IR spektar gornjeg dijela vanjske strane limenke (Uzorak 2).

Tablica 32. Rezultati druge analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja u gornjem dijelu vanjske strane limenke Uzorak 2.

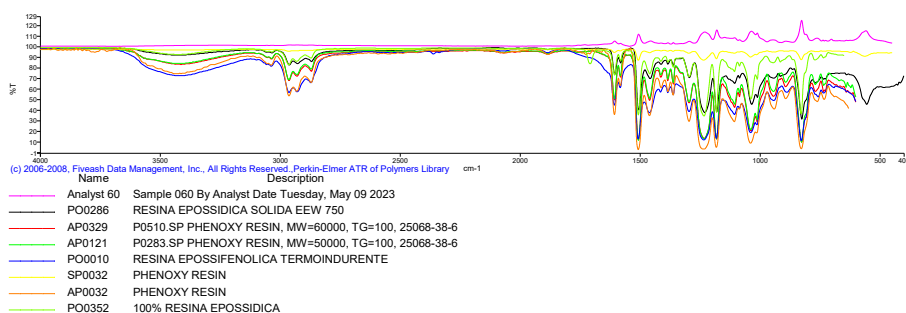
Ime spoja	Podudarnost (%)
Poli(metil metakrilat)	0,743303
Eudragit e 12,5.sp	0,722624
Poli(butil metakrilat)	0,717814
Akrilna smola, NCO-ukrupljiva film//CSI 0-00-0	0,715282
Poliakrilatna smola film//CSI 0-00-0n 2	0,714169



Slika 32. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u gornjem dijelu vanjske strane limenke Uzorak 2.

Tablica 33. Rezultati analize unutrašnjeg dijela dna limenke (Uzorak 2) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudaranja.

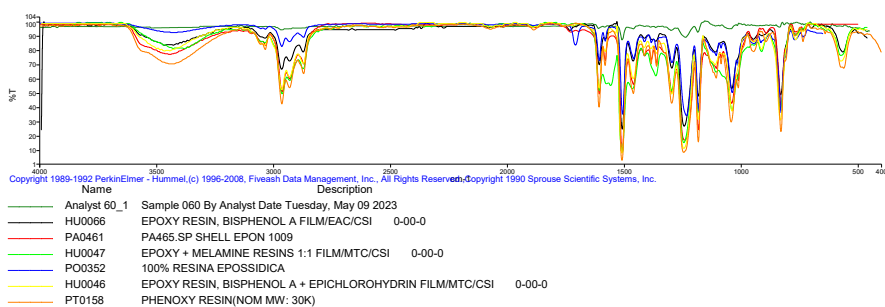
Ime spoja	Podudarnost (%)
Kruta epoksidna smola EEW 750	0,93698
P0510.SP fenoksi smola, MW=60000, TG=100, 25068-38-6	0,923617
P0283.SP fenoksi smola, MW=50000, TG=100, 25068-38-6	0,915397
Termootporna epoksidna smola	0,908588
Fenoksi smola	0,902373
100 % epoksidna smola	0,867575



Slika 33. FT-IR spektar unutrašnjeg dijela dna limenke (Uzorak 2).

Tablica 34. Rezultati analize vanjskog dijela dna te vanjskog i unutarnjeg dijela poklopca limenke Uzorak 2. dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

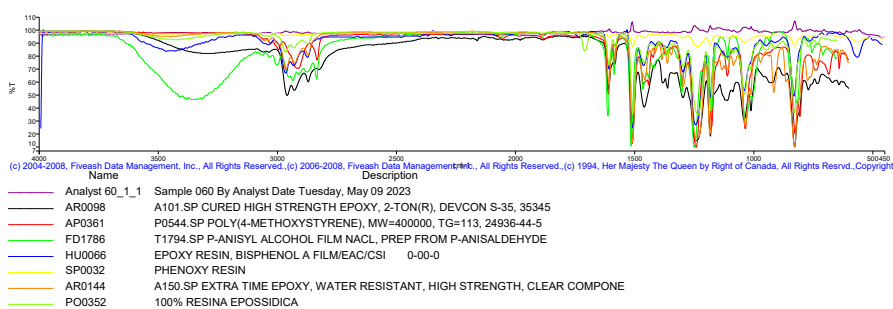
Ime spoja	Podudarnost (%)
Epoksidna smola, bisfenol A film/EAC/CSI 0-00-0	0,83133
Pa465.sp shell epon 1009	0,810222
Epoksidna + melaminska smola 1:1 film/MTC/CSI 0-00-0	0,805502
100 % epoksidna smola	0,764845
Epoksidna smola, bisfenol a + epichlorohidrin film/MTC/CSI 0-00-0	0,76397
Fenoksilna smola (nom masa: 30k)	0,760986



Slika 34. FT-IR spektar vanjskog dijela dna limenke (Uzorak 2).

Tablica 35. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u vanjskom dijelu dna limenke Uzorak 2.

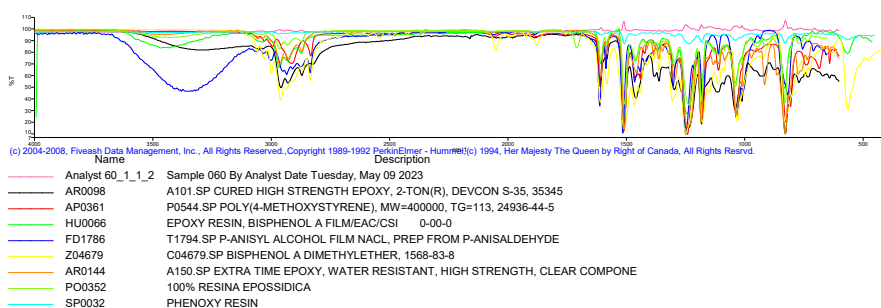
Ime spoja	Podudarnost (%)
Visokočvrsta epoksidna smola, 2-ton(r), Devcon S-35, 35345	0,789789
P0544.SP poli(4-metoksistiren), masa=400000, TG=113, 24936-44-5	0,777093
T1794.SP p-anizilni alkohol film NaCl, pripremljen od p-anizaldehida	0,760048
Epoksidna smola, bisfenol A film/EAC/CSI 0-00-0	0,757204
Fenoksi smola	0,754519
A150.SP epoksidna smola s produženim vremenom sušenja, vodootporna, visoka čvrstoća, prozirna komponenta	0,753412
100 % epoksidna smola	0,752349



Slika 35. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja u vanjskom dijelu dna limenke (Uzorak 2).

Tablica 36. Rezultati analize vanjskog i unutarnjeg dijela poklopca te unutarnje strane gornjeg dijela limenke (Uzorak 3) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

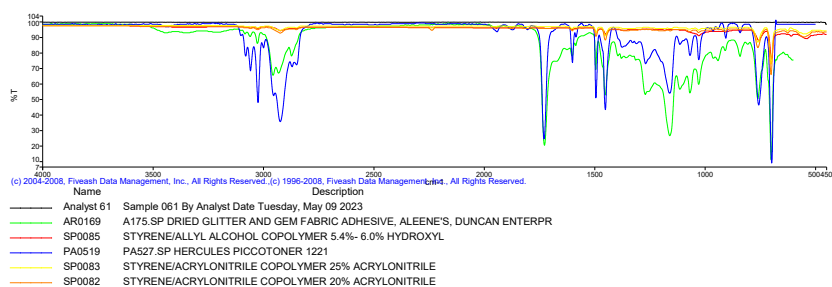
Ime spoja	Podudarnost (%)
Visokočvrsta epoksidna smola, 2-ton(r), Devcon S-35, 35345	0,789789
P0544.SP poli(4-metoksistiren), masa=400000, TG=113, 24936-44-5	0,777093
Epoksidna smola, bisfenol A film/EAC/CSI 0-00-0	0,765081
T1794.SP p-anizilni alkohol film NaCl, pripravljen od p-anizaldehida	0,760048
C04679.SP bisfenol a dimetileter, 1568-83-8	0,758525
A150.SP epoksidna smola s produženim vremenom sušenja, vodootporna, visoka čvrstoća, prozirna komponenta	0,753412
100 % epoksidna smola	0,752349
Fenoksi smola	0,750718



Slika 36. FT-IR spektar vanjskog i unutarnjeg dijela poklopca te unutarnje strane gornjeg dijela limenke (Uzorak 3).

Tablica 37. Rezultati analize vanjske strane gornjeg dijela limenke te unutarnje i vanjske strane dna limenke (Uzorak 3.) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

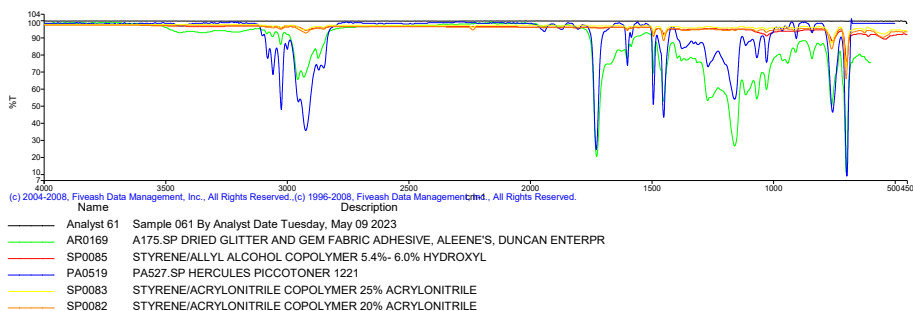
Ime spoja	Podudarnost (%)
A175.SP Glitter ljepilo, Aleene's, Duncan Enterpr	0,408223
Stiren/alil alkohol kopolimer 5,4%- 6,0% hidroksil	0,398116
PA527.SP Hercules piccotoner 1221	0,397926
Stiren/akrilonitril kopolimer 25% akrilonitril	0,388174
Stiren/akrilonitril kopolimer 20% akrilonitril	0,387946



Slika 37. FT-IR spektar vanjske strane gornjeg dijela limenke te unutarnje i vanjske strane dna limenke (Uzorak 3).

Tablica 38. Rezultati analize unutarnje i vanjske strane poklopca limenke, unutrašnje i vanjske strane gornjeg i donjeg dijela limenke Uzorak 4., Uzorak 5. i Uzorak 6. dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

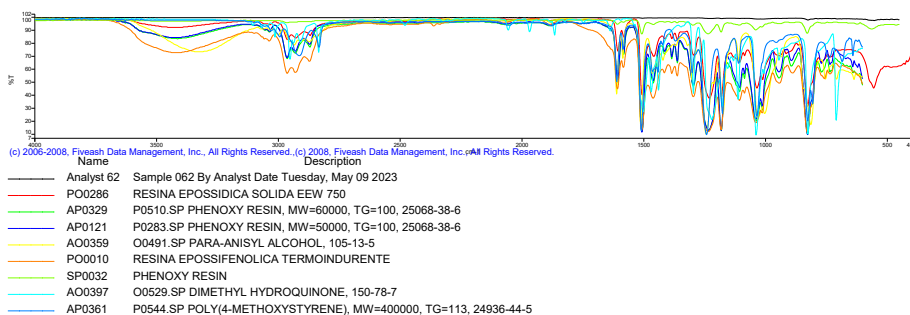
Ime spoja	Podudarnost (%)
A175.SP Glitter ljepilo, Aleene's, Duncan Enterpr	0,408223
Stiren/alil alkohol kopolimer 5,4%- 6,0% hidroksil	0,398116
PA527.SP Hercules piccotoner 1221	0,397926
Stiren/akrilonitril kopolimer 25% akrilonitril	0,388174
Stiren/akrilonitril kopolimer 20% akrilonitril	0,387946



Slika 38. FT-IR spektar unutarnje i vanjske strane poklopca limenke, unutrašnje i vanjske strane gornjeg i donjeg dijela limenke Uzorak 4., Uzorak 5. i Uzorak 6.

Tablica 39. Rezultati analize unutrašnje strane poklopca limenke (Uzorak 7.) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

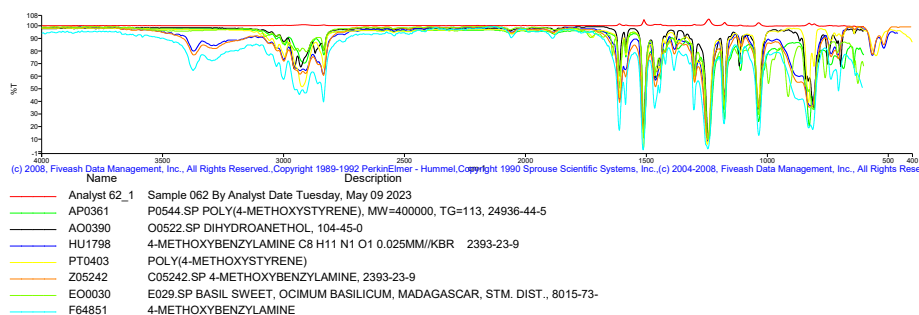
Ime spoja	Podudarnost (%)
Kruta epoksidna smola EEW 750	0,774231
P0510.SP fenoksi smola, MW=60000, TG=100, 25068-38-6	0,730717
P0283.SP fenoksi smola, MW=50000, TG=100, 25068-38-6	0,721853
O0491.SP para-anizilni alkohol, 105-13-5	0,708477
Termootporna epoksidna smola	0,697267
Fenoksi smola	0,682106
P0544.SP poli(4-metoksistiren), masa=400000, TG=113, 24936-44-5	0,676796



Slika 39. FT-IR spektar unutrašnje strane poklopca limenke (Uzorak 7.).

Tablica 40. Rezultati druge analize (pretraživanja) spoja s najvećim postotkom podudaranja s unutrašnje strane poklopca limenke Uzorak 7., P0544.SP poli(4-metoksistirena) masa=400000 TG=113 24936-44-5, dobiveni pomoću FTIR uređaja.

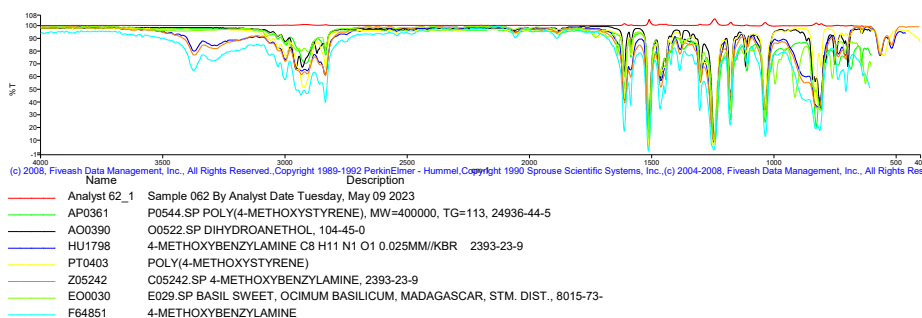
Ime spoja	Podudarnost (%)
P0544.SP poli(4-metoksistiren), masa=400000, TG=113, 24936-44-5	0,978544
O0522.sp dihidroanetol, 104-45-0	0,931797
4-metoksibenzilamin C8 H11 N1 O1 0.025MM//KBR 2393-23-9	0,907998
Poli(4-metoksistiren)	0,906067
C05242.sp 4-metoksibenzilamin, 2393-23-9	0,902396
E029.sp Slatki bosiljak, Ocimum Basilicum, Madagaskar, STM. DIST., 8015-73-	0,881002
4-metoksibenzilamin	0,869259



Slika 40. FT-IR spektar spoja s najvećim postotkom podudaranja unutrašnje strane poklopca limenke Uzorak 7.

Tablica 41. Rezultati analize vanjske strane poklopca limenke te vanjske i unutrašnje strane tijela limenke (Uzorak 7.) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

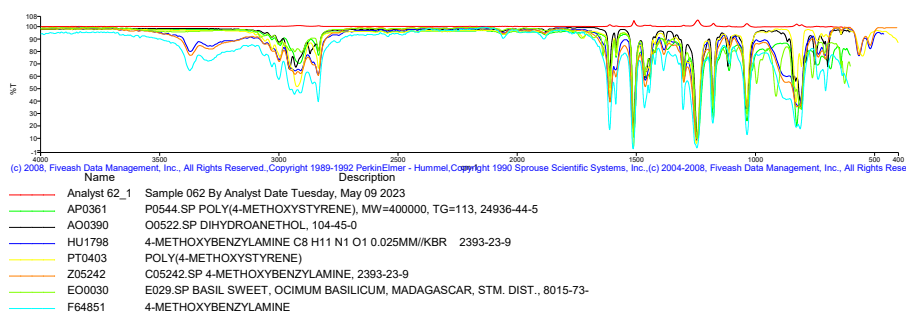
Ime spoja	Podudarnost (%)
P0544.SP poli(4-metoksistiren), masa=400000, TG=113, 24936-44-5	0,978544
O0522.sp dihidroanetol, 104-45-0	0,931797
4-metoksibenzilamin C8 H11 N1 O1 0.025MM//KBR 2393-23-9	0,907998
Poli(4-metoksistiren)	0,906067
C05242.sp 4-metoksibenzilamin, 2393-23-9	0,902396
E029.sp Slatki bosiljak, Ocimum Basilicum, Madagaskar, STM. DIST., 8015-73-	0,881002
4-metoksibenzilamin	0,869259



Slika 41. FT-IR spektar vanjske strane poklopca limenke te vanjske i unutrašnje strane tijela limenke (Uzorak 7.).

Tablica 42. Rezultati analize vanjske i unutrašnje strane poklopca limenke (Uzorak 8.) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

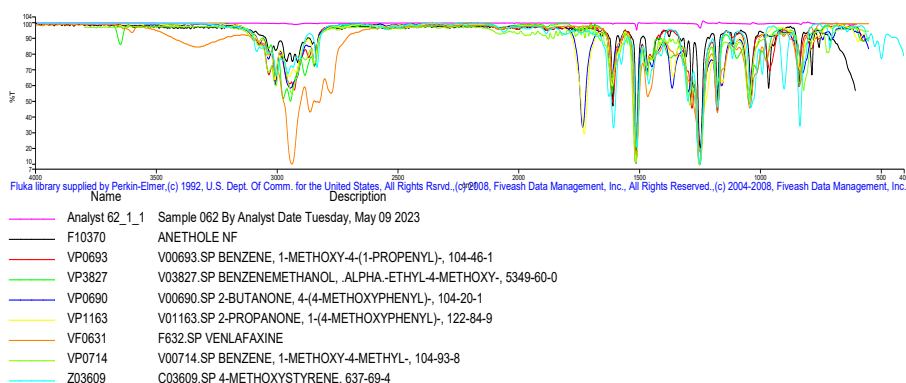
Ime spoja	Podudarnost (%)
P0544.SP poli(4-metoksistiren), masa=400000, TG=113, 24936-44-5	0,978544
O0522.sp dihidroanetol, 104-45-0	0,931797
4-metoksibenzilamin C8 H11 N1 O1 0.025MM//KBR 2393-23-9	0,907998
Poli(4-metoksistiren)	0,906067
C05242.sp 4-metoksibenzilamin, 2393-23-9	0,902396
E029.sp Slatki bosiljak, Ocimum Basilicum, Madagaskar, STM. DIST., 8015-73-	0,881002
4-metoksibenzilamin	0,869259



Slika 42. FT-IR spektar vanjske i unutrašnje strane poklopca limenke (Uzorak 8.).

Tablica 43. Rezultati analize vanjske i unutrašnje strane tijela limenke (Uzorak 8.) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

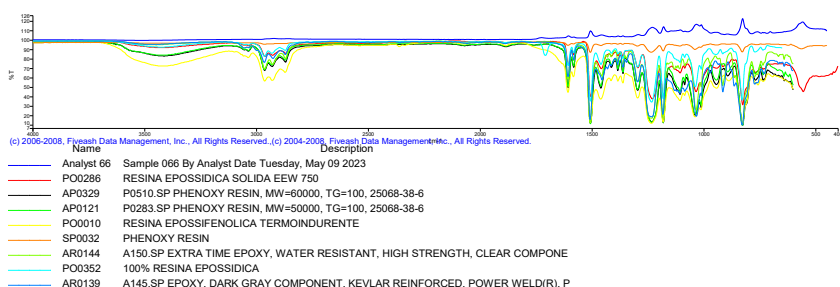
Ime spoja	Podudarnost (%)
Anetol NF	0,674918
V00693.SP benzen, 1-metoksi-4-(1-propenil)-, 104-46-1	0,59922
V03827.SP benzenmetanol, α-etil-4-metoksi-, 5349-60-0	0,57984
V00690.SP 2-butanon, 4-(4-metoksifenil)-, 104-20-1	0,574578
V01163.SP 2-propanon, 1-(4-metoksifenil)-, 122-84-9	0,531301
F632.SP venlafaksin	0,530203
V00714.SP benzen, 1-metoksi-4-metil-, 104-93-8	0,522106
C03609.SP 4-metoksistiren, 637-69-4	0,50187



Slika 43. FT-IR spektar vanjske i unutrašnje strane tijela limenke (Uzorak 8.).

Tablica 44. Rezultati analize vanjske strane dna limenke (Uzorak 8.) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

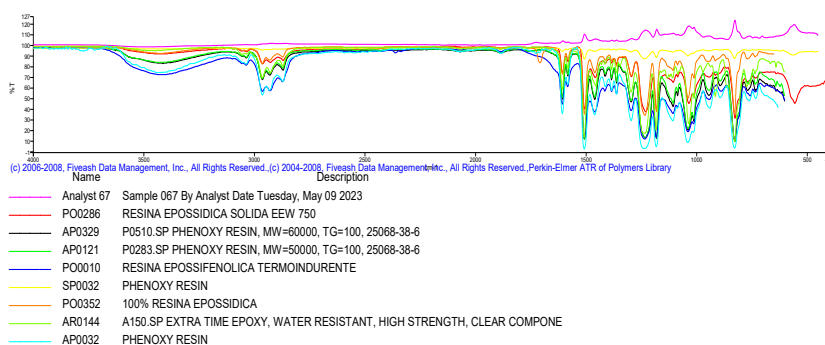
Ime spoja	Podudarnost (%)
Kruta epoksidna smola EEW 750	0,917009
P0510.SP fenoksi smola, MW=60000, TG=100, 25068-38-6	0,888924
P0283.SP fenoksi smola, MW=50000, TG=100, 25068-38-6	0,881125
Termootporna epoksidna smola	0,872262
Fenoksi smola	0,867313
A150.SP epoksidna smola s produženim vremenom sušenja, vodootporna, visoka čvrstoća, prozirna komponenta	0,835007
100 % epoksidna smola	0,833809
A145.sp epoksid, tamno siva komponenta, kevlarom ojačana, Power Weld(R)	0,828993



Slika 44. FT-IR spektar vanjske strane dna limenke (Uzorak 8.).

Tablica 45. Rezultati analize unutrašnje strane dna limenke (Uzorak 8.).dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

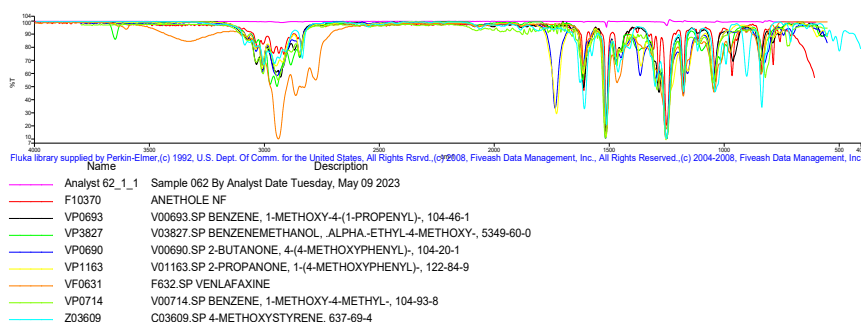
Ime spoja	Podudarnost (%)
Kruta epoksidna smola EEW 750	0,918212
P0510.SP fenoksi smola, MW=60000, TG=100, 25068-38-6	0,893824
P0283.SP fenoksi smola, MW=50000, TG=100, 25068-38-6	0,886181
Termootporna epoksidna smola	0,877815
Fenoksi smola	0,871149
100 % epoksidna smola	0,83915
A150.SP epoksidna smola s produženim vremenom sušenja, vodootporna, visoka čvrstoća, prozirna komponenta	0,36008
Fenoksi smola	0,833326



Slika 45. FT-IR spektar unutrašnje strane dna limenke (Uzorak 8.).

Tablica 46. Rezultati analize vanjske i unutrašnje strane poklopca limenke (Uzorak 9.) dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudaranja.

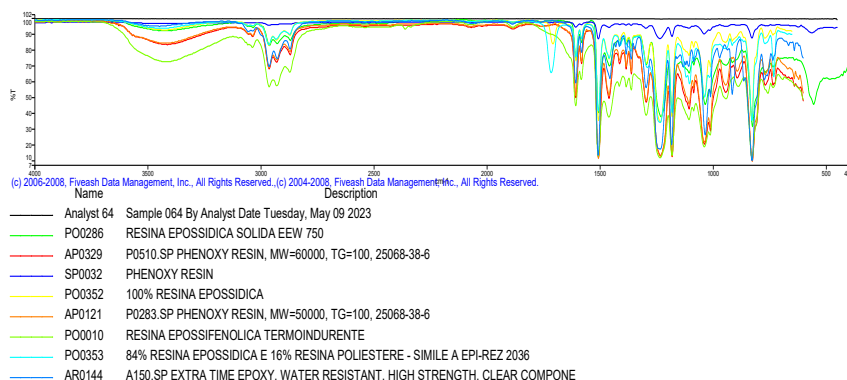
Ime spoja	Podudarnost (%)
Anetol NF	0,674918
V00693.SP benzen, 1-metoksi-4-(1-propenil)-, 104-46-1	0,59922
V03827.SP benzenmetanol, α -etil-4-metoksi-, 5349-60-0	0,57984
V00690.SP 2-butanon, 4-(4-metoksifenil)-, 104-20-1	0,574578
V01163.SP 2-propanon, 1-(4-metoksifenil)-, 122-84-9	0,531301
F632.SP venlafaksin	0,530203
V00714.SP benzen, 1-metoksi-4-metil-, 104-93-8	0,522106
C03609.SP 4-metoksistiren, 637-69-4	0,50187



Slika 46. FT-IR spekter vanjske i unutrašnje strane poklopca limenke (Uzorak 9.).

Tablica 47. Rezultati analize vanjske strane tijela limenke (uzorak 9) sa imenima spojeva i njihovom podudarnošću.

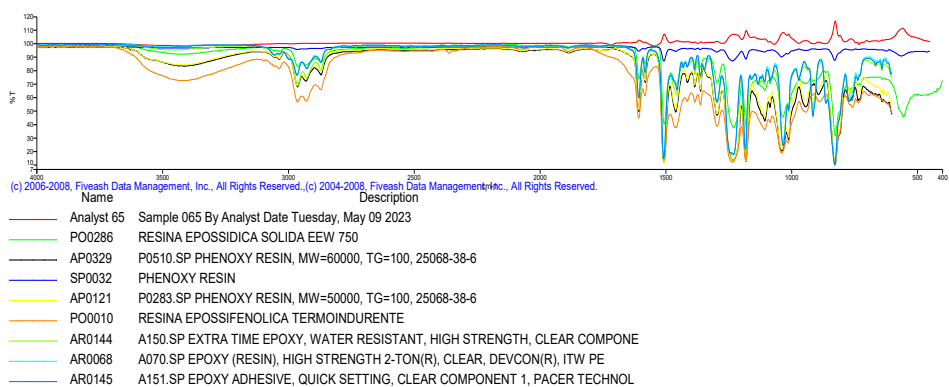
Ime spoja	Maseni udio spoja (%)
Kruta epoksidna smola EEW 750	0,808892
P0510.SP fenoksi smola, MW=60000, TG=100, 25068-38-6	0,770753
Fenoksi smola	0,765293
100 % epoksidna smola	0,760628
P0283.SP fenoksi smola, MW=50000, TG=100, 25068-38-6	0,759613
Termootporna epoksidna smola	0,756316
84% smola epoksida i 16% smola poliesteru - slično EPI-REZ 2036	0,742436
A150.SP epoksidna smola s produženim vremenom sušenja, vodootporna, visoka čvrstoća, prozirna komponenta	0,724309



Slika 47. FT-IR spekter vanjske strane tijela limenke (Uzorak 9.).

Tablica 47. Rezultati analize unutarnje strane tijela limenke (Uzorak 9.). dobiveni pomoću FTIR uređaja sa imenima spojeva koji su pronađeni u pivu i njihovim postocima podudarnosti.

Ime spoja	Podudarnost (%)
Kruta epoksidna smola EEW 750	0,886891
P0510.SP fenoksi smola, MW=60000, TG=100, 25068-38-6	0,840074
Fenoksi smola	0,828704
P0283.SP fenoksi smola, MW=50000, TG=100, 25068-38-6	0,828337
Termootporna epoksidna smola	0,820448
A150.SP epoksidna smola s produženim vremenom sušenja, vodootporna, visoka čvrstoća, prozirna komponenta	0,783215
A070.sp epoksid (smola), visoka čvrstoća 2-ton(r), prozirna, Devcon(R), ITW PE	0,783215
A151.sp epoksidno ljepilo, brzo postavljanje, prozirna komponenta 1, Pacer technol	0,777484



Slika 48. FT-IR spektar unutarnje strane tijela limenke (Uzorak 9.).

5. RASPRAVA

U ovom radu provedeno je istraživanje sa 9 različitih uzoraka piva proizvedenih u Republici Hrvatskoj i pakiranih u aluminijske limenke. Prije određivanja prisutnosti čestica mikroplastike u izrezanim dijelovima aluminijskih limenki, određena je njihova prisutnost u pivima te su rezultati prikazani u Tablicama 2.-22. i na Slikama 9.- 24. Rezultati su pokazali da su se u filtratima 9 uzoraka piva najviše pojavljivali sljedeći kemijski spojevi: 1. Polietilenimin celuloza, 2. Dekil poliglikozid, 3. Mikrokristalna zrnca celuloze Genfarma, 4. Clozapine kapsule, 5. Rayon, 6. Dekil glukozid, 7. Polietilen kloruriran (DuPont), 8. Polietilenimin 80 % etoksiliran; osnovni polimer; 39,87 % čvrst, 9. Andaluzit, 10. TEP sredstvo za čišćenje tepiha, 11. mikrokristalna zrnca celuloze i 12. gel za kosu Studio Line Anti-Frizz.

S obzirom na to da je polietilenimin celuloza organski spoj polietilenimina i celuloze, on rijetko sadrži čestice mikroplastike, iako se to može dogoditi. Dekil poliglikozid i dekil glukozid su neionski surfaktanti i s obzirom na to da su također organskog porijekla, rijetko sadrže čestice mikroplastike, ali nije nemoguće. Mikrokristalna zrnca celuloze su isto tako organskog porijekla te u pravilu ne sadrže čestice mikroplastike, ali može se dogoditi. Isto vrijedi za Rayon, polusintetičko vlakno od celuloze. Clozapine kapsule (lijek za šizofreniju) i andaluzit (prirodni mineral) ne sadrže mikroplastiku. Međutim, polietilen kloruriran (DuPont) i vinil su polimeri koji se mogu razgraditi na način da od njih nastane mikroplastika i u ovom slučaju su klasificirani kao čestice mikroplastike. TEP sredstvo za čišćenje tepiha također sadrži mikroplastiku, a isto vrijedi i za kozmetički proizvod Studio Line Anti-Frizz gel za kosu. Ipak, sredstvo za čišćenje tepiha i gel za kosu su u visokim koncentracijama pronađeni samo u Uzorak 7 te Uzorak 8 u drugom i trećem pretraživanju FT-IR spektra, dok je polietilenimin kloruriran (DuPont) u visokim koncentracijama detektiran samo u Uzorak 4 u drugom pretraživanju FT-IR spektra. Nadaljem, polietilenimin celuloza je pronađena u visokim koncentracijama u Uzorak 2, Uzorak 3 te Uzorak 5 pivu u drugom i trećem pretraživanju FT-IR spektra, a u Uzorak 7, Uzorak 8 i Uzorak 9 prvom pretraživanju. Svi tragovi kozmetičkih proizvoda pronađeni u filtratima piva (paste za zube, vlažne maramice, kreme, losioni, gelovi, regeneratori, balzami, itd.) u pravilu ne sadrže mikroplastiku, ali ju je moguće pronaći. (Nurlatifah, Nakata H Monitoring of polymer type and plastics additives in coating film of beer cans from 16 countries. Scientific Reports 11, 22115, 2021.).

Mnoge detektirane kemikalije nisu nužno povezane sa mikroplastikom, no njihov značaj zahtjeva dodatna istraživanja. Moji rezultati pokazali su da u analiziranim vrstama piva nisu detektirane značajne količine mikroplastike. Na temelju rezultata FT-IR spektroskopije nije moguće precizno odrediti količine jer je metoda semi-kvantitativna. Čestice mikroplastike mogu na sebe vezati razne spojeve kao što su bisfenoli, ftalati i slično. U ovom istraživanju treba uzeti u obzir činjenicu da neki od kozmetičkih proizvoda detektiranih u pivima, mogu na sebi sadržavati mikroplastične kemikalije, ili biti vezani na čestice mikroplastike. U svakom slučaju, to se treba još istražiti.

U drugom dijelu istraživanja su analizirani izrezani dijelovi limenki piva (gornji i donji dio unutrašnjosti, gornji i donji dio vanjske strane te unutarnji i vanjski dio poklopca) te su rezultati prikazani u Tablicama 23.-48. i na Slikama 25.-48. Rezultati su pokazali da su se u limenkama 9 uzoraka piva najviše pojavljivali sljedeći kemijski spojevi: 1. Poli(1,4-cikloheksan-dimetilen tereftalat), 2. Fenoksi smola MW=60000 TG=100, 3. Poli (4-metoksistiren), 4. fenoksi smola, 5. kruta etoksilirana smola i 6. Poli-metil metakrilat koji su svi klasificirani kao mikroplastika te su se pojavljivali u najvišim koncentracijama u gornjem dijelu unutrašnjosti Uzorak 1, gornjem dijelu i donjem vanjske strane Uzorak 2, s unutarnje strane poklopca i s vanjske strane poklopca limenke te vanjske i unutrašnje strane tijela limenke Uzorak 7, sa vanjske i unutrašnje strane poklopca Uzorak 8, s vanjskog i unutarnjeg dijela poklopca te unutarnje strane gornjeg dijela limenke Uzorak 3 piva te u gornjem dijelu vanjske strane limenke uzorak 9, u prvom i drugom pretraživanju FT-IR spektra. Dekilpoliglikozid i polietilenimin 80 % etoksiliran; osnovni polimer; 39,87 % čvrst u pravilu ne sadrže mikroplastiku, ali ju je moguće pronaći te su se u najvećim koncentracijama pojavili u gornjem dijelu unutrašnjosti Uzorak 9. Ostale čestice koje sadrže mikroplastiku ili su sami mikroplastika, a pronađeni su u dijelovima limenki su adhezivi, osušena bijela akrilna boja, PET, poliester, elastomer termoplastični kopolijester, određeni kozmetički proizvodi, poli (butil metakrilat), glitter ljepilo, stiren/akrilonitril kopolimer.

Dobiveni rezultati nakon analize limenki su slični rezultatima objavljenim u radu Nurlatifah i Nakata (2021) u kojem su se analizirale pivske limenke iz 16 zemalja. U njihovom istraživanju 27 uzoraka aluminijskih limenki su podvrgnute FT-IR analizi pri čemu su najčešće detektirani i s najvećom sigurnošću spojevi : epoksi smole, PET, fenoksi smole, PEMA(polietil metakrilat),

poli(1,2-butanendiol isoftalat), poli(2,2-dimetil-1,3-propanediol ftalat), poli(butilen ftalat), poli(dialil ftalat), akrilna ljepila i drugi spojevi. Epoksi smola je bila najčešće detektirana u tijelu i poklopcu limenki. Rezultati dobiveni istraživanjem limenki sa područja RH pokazuju da se u hrvatskim pivima pakiranima u limenke najčešće detektirao poli(1,4-cikloheksan- dimetilen tereftalat). Ovaj ftalat se najčešće koristi za proizvodnju polimera (PET) ili za premazivanje polimera, kao plastifikator.(Web 2).

Istraživanje je pokazalo da limenke sa područja Europe imaju niži udio ftalata nego limenke iz Azije i Sjeverne Amerike. Buduća istraživanja trebala bi uključiti limenke iz drugih europskih zemalja da se utvrdi ima li razlike među kemikalijama u limenkama iz drugih zemalja, bilo da su piva proizvedena u njima ili se samo pune. To ukazuje na činjenicu da u Europi institucije strože reguliraju prisutnost ovakvih kemikalija u hrani i pićima te materijalima za pakiranje istih.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata dobivenih određivanjem FT-IR spektara filtrata i dijelova limenki (gornji i donji dio unutrašnjosti, gornji i donji dio vanjske strane te unutarnji i vanjski dio poklopca) devet različitih uzoraka piva pakiranih u aluminijske limenke u ovom diplomskom radu mogu se izvući sljedeći zaključci:

- Filtrati svih devet uzoraka piva sadrži čestice mikroplastike ili materijale koji u sebi sadrže čestice mikroplastike.
- Čestice mikroplastike polietilen kloruriran, sredstva za čišćenje tepiha i gela za kosu su u visokim koncentracijama pronađene u filtratima Uzorka 4 i Uzorka 8.
- Dijelovi limenki (gornji i donji dio unutrašnjosti, gornji i donji dio vanjske strane te unutarnji i vanjski dio poklopca) svih devet uzoraka piva sadrže čestice mikroplastike ili materijale koji u sebi sadrže čestice mikroplastike.
- Čestice mikroplastike poli(1,4-cikloheksan-dimetilen tereftalata), fenoksi smole MW=60000 TG=100, poli (4-metoksistirena), fenoksi smole, krute etoksilirane smole i poli-metil metakrilata su se pojavile u najvišim koncentracijama u gornjem dijelu unutrašnjosti Uzorak 1, gornjem i dijelu vanjske strane Uzorak 2, s unutarnje strane poklopca i s vanjske strane poklopca limenke te vanjske i unutrašnje strane tijela limenke Uzorak 7, sa vanjske i unutrašnje strane poklopca Uzorak 8, s vanjskog i unutarnjeg dijela poklopca te s unutarnje strane gornjeg dijela limenke Uzorak 3 i u gornjem dijelu vanjske strane limenke Uzorak 9.
- U dijelovima limenki su također pronađene i druge čestice koje sadrže mikroplastiku ili su same mikroplastika: adhezivi, osušena bijela akrilna boja, PET, poliester, elastomer termoplastični kopoliester, određeni kozmetički proizvodi, poli (butil metakrilat), glitter ljepilo, stiren/akrilonitril kopolimer.

7. LITERATURA

Barletta M, Lima ARA, Costa MF: Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. *Science of the Total Environment*, 651: 1199–1218, 2019.

Bogdanović Tanja, Sandra Petričević, Irena Listeš, Jelka Pleadin: Pojavnost mikroplastike u prehrambenom lancu i njen utjecaj na ljudsko zdravlje. *Meso: prvi hrvatski časopis o mesu*, 24: 50-62, 2022.

Curley J, Castillo J, Hotz J, Uezono M, Hernandez S, Lim JO, Tigner J, Chasin M, Langer R, Berde C : Prolonged regional nerve blockade. Injectable biodegradable bupivacaine/polyester microspheres. *Anesthesiology*, 84:1401–1410, 1996.

Halambek J, Blažić M, Šarić T : Izvori aluminija u ljudskoj prehrani. VI. Međunarodni stručno-znanstveni skup Zaštita na radu i zaštita zdravlja, Zadar, 2016.

Ivar do Sul JA, Costa MF : The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environmental Pollution*, 185:352-364, 2013.

Laurence A: *The many benefits of canned craft beer*, 2015. <https://www.taptrail.com/the-many-benefits-of-canned-craft-beer/> [17.06.2023.]

Marić Vladimir : Tehnologija piva. Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2009.

Nerland IL, Halsband C, Allan I, Thomas KV : Microplastics in marine environments: Occurrence, distribution and effects, *Norwegian Institute for Water Research* , Oslo, 2014.

Nurlatifah, Nakata H Monitoring of polymer type and plastic additives in coating film of beer cans from 16 countries. *Scientific Reports* 11:22115, 2021.

Prata JC: *Airborne microplastics: Consequences to human health?* Environmental Pollution, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.043> [16.6.2023.]

Robertson GL : *Food packaging-Principles and Practice*, Marcel Dekker, New York, 1993.

Sun J, Dai X, Wang Q, Loosdrecht MCM, Ni BJ : Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water Reserch*, 152: 21–37, 2019.

Šakić Nedžad : Tehnologija proizvodnje piva, Privredna/Gospodarska komora Federacije Bosne i Hercegovine, ing.Nedžad Šakić,Sarajevo, 2005.

Vujković I, Galić K, Vereš M : Ambalaža za pakiranje namirnica.Tectus, Zagreb, 2007.

Welden N: *Microplastics: Emerging Contaminants Requiring Multilevel Management.* Waste, 2019.
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128150603000219> [16.6.2023.]

Zhang S, Wang J, Liu X, Qu F, Wang X, Wang X, Li Y, Sun Y : Microplastics in the environment: A review of analytical methods, distribution, and biological effect. *Trends in Analytical Chemistry*, 111: 62–72, 2019.

Web 1: <https://microplasticresearch.wordpress.com/what-ismicroplastic/> (20. 8. 2023.)

Web 2: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-terephthalate>(1.9.2023.)