

**VILNIAUS UNIVERSITETO  
FIZIKOS FAKULTETO  
CHEMINĖS FIZIKOS INSTITUTAS**

Morta Stadulytė

**MIKROPLASTIKO GAMTINIUOSE BANDINIUOSE PAIEŠKA VIRPESINĖS  
SPEKTROSKOPIJOS METODAIS**

MAGISTRANTŪROS STUDIJŲ MOKSLO BAIGIAMASIS DARBAS

Gyvybės ir cheminės fizikos studijų programa

Studentas

Morta Stadulytė

Darbo vadovas

dr. Rasa Platakytė

Instituto direktorius

prof. dr. Darius Abramavičius

Vilnius 2023

## Turinys

|   |    |
|---|----|
| Turinys.....  | 2  |
| Įvadas.....   | 3  |
| 1. Tarša mikroplastiku.....   | 5  |
| 2. Plastiko rūšys.....  | 5  |
| 3. Mikroplastikų atskyrimas nuo dirvos.....   | 6  |
| 3.1 Rankinis ir elektrostatinis atskyrimo būdai.....  | 7  |
| 3.2 Didelio kiekio organinių medžiagų atskyrimas iš bandinio.....   | 7  |
| 3.3 Atskyrimas pasitelkiant chemines reakcijas (ėsdinimas).....   | 8  |
| 4. Virpesinė spektroskopija.....  | 9  |
| 4.1 Ramano sklaidos spektroskopija.....   | 10 |
| 4.1.1 Ramano sklaidos Furje spektrometras.....  | 11 |
| 4.1.2 Gardelinis Ramano sklaidos spektrometras.....   | 12 |
| 5. Virpesinės spektroskopijos taikymai mikroplastikams aptikti.....   | 13 |
| 5.1 Infraraudonosios spinduliuotės sugerties spektroskopijos taikymai.....  | 13 |
| 5.2 Ramano sklaidos spektroskopijos taikymai.....   | 14 |
| 6. Eksperimentinė dalis.....  | 15 |
| 6.1 Matavimo prietaisai ir bandiniai.....   | 15 |
| 6.1.1 Ramano sklaidos spektrometras.....  | 15 |
| 6.1.2 ATR IR spektrometras.....   | 15 |
| 6.1.3 Bandiniai.....  | 16 |
| 6.2 Eksperimentas.....  | 17 |
| 6.2.1 Mikroplastiko dalelių atskyrimas naudojant sotų druskos tirpalą.....  | 17 |
| 6.2.2 Dirvožemio ėsdinimas 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tirpalu.....  | 19 |
| 6.2.3 Mikroplastiko nuo dirvožemio atskyrimas sujungus atskyrimą sočiu druskos tirpalu ir ėsdinimą 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tirpalu (dirbtinis bandinys)..... | 22 |
| 6.2.4 Mikroplastiko nuo dirvožemio atskyrimas sujungus atskyrimą sočiu druskos tirpalu ir ėsdinimą 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tirpalu (realūs bandiniai).....   | 26 |
| 7. Svarbiausi rezultatai ir išvados.....  | 32 |
| Summary.....  | 33 |
| Literatūra.....   | 35 |

## Įvadas

Plastiko gamyba pasaulyje per pastaruosius 20 metų sparčiai auga – daugiau nei pusė plastiko pasaulyje buvo pagaminta nuo 2000-ųjų metų. Apie 40 procentų plastiko naudojama įvairioms pakuotėms gaminti – tiek jo panaudojama vos vieną kartą ir išmetama [1]. Netinkamai tvarkant šias šiukšles, jos užteršia ne tik žemyninę dalį, tačiau ir vandenynus - skaičiuojama, kad į vandenyną patenka nuo 5 iki 13 tonų plastiko kas metus. Vėliau plastiko atliekos degraduoja į mažesnes daleles. Dalis jų yra mikroplastikas - nuo 1 iki 5000  $\mu\text{m}$  matmenų dalelės. Tačiau netinkamas plastiko šiukšlių disponavimas nėra vienintelis mikroplastiko šaltinis – į aplinką jie patenka ir iš grožio bei buities prekių, kurių gamyboje naudojamos specialiai pagamintos mikroplastiko dalelės [2].

Į dirvožemį patekusios mikroplastiko dalelės keičia dirvos fizikines ir chemines savybes, mikrobų bei fermentų veiklą, augalų augimą, daro neigiamą ekotoksikologinį poveikį dirvožemio faunai. Po žeme gyvenantys žinduoliai, pavyzdžiui, kurmiai, išnešioja mikroplastiką po dirvožemį. Iš žemyninės dalies mikroplastikas kartu su dirvožemiu patenka ir į vandenynus, kur yra suvartojamas smulkių žuvų, pakrantės krabų, įvairių bestuburių, bei kitų gyvių. Jų prarytos mikroplastiko dalelės yra perduodamos per maisto grandinę, taip pasiekia ir žmonių maistą – mikroplastiko randama jūros gėrybėse, druskoje, meduje, cukruje. Į organizmus patekęs mikroplastikas juos neigiamai veikia – sukelia valgymo, dauginimosi sutrikimus, pažeidžia žarnyną, sutrikdo energijos metabolizmą [3].

Vienas svarbiausių uždavinių atliekant mikroplastiko dirvožemyje tyrimus, siekiant surasti mikroplastiko daleles ir identifikuoti jų rūšį, yra bandinių paruošimas. Mikroplastikų paieškos vandens telkiniuose sritis yra daug labiau išvystyta nei dirvožemio, kurio užterštumą mikroplastiku imta tyrinėti vėliau. Nėra nustatytos ir patvirtintos bendros standartinės procedūros mikroplastikų nuo dirvožemio atskyrimui - bandinių paruošimui tyrimams. Bendros bandinių paruošimo procedūros nebuvimas lemia skirtingus įvairių tyrimų rezultatus, kurių negalima palyginti tarpusavyje, tad svarbu, kad tokia procedūra būtų sukurta [4]. Tinkamai paruoštų bandinių sudėtį toliau galima tirti taikant Ramano sklaidos spektroskopiją – šis metodas plačiai taikomas įvairių medžiagų (tarp jų ir plastiko) sudėties identifikavimui, tai greitas ir nedestruktyvus metodas, kurio taikymą galima pagreitinti kuriant spektrines bibliotekas.

**Darbo tikslas:** Išbandyti mikroplastiko dalelių nuo dirvožemio atskyrimo metodus, naudojant sočius druskų tirpalus ir vandenilio peroksido tirpalą bei įvertinti virpesinės spektroskopijos galimybes mikroplastiko dalelių aptikimui dirvožemio bandiniuose.

### **Darbo užduotys:**

- Atskirti mikroplastiką nuo dirvos nusodinant dirvą ir iškeliant plastiką viršun sočiuose natrio chlorido bei kalio bromido tirpaluose bei nustatyti, kaip šie tirpalai paveikia dirvą ir plastiką;
- Patikrinti mikroplastiko nuo dirvos atskyrimo būdą, esdinant bandinius 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nustatyti, kaip jis paveikia dirvą ir plastiką;
- Atlikus bandymus dirvožemio nuo mikroplastiko atskyrimo metodo standartizavimui, nustatyti, ar galima identifikuoti mikrodalelių plastiko rūšį pasinaudojant Ramano sklaidos spektrometrijos metodu.

## 1. Tarša mikroplastiku

Mikroplastikas į dirvą patenka makroplastiko šiukšlėms subyrant į mažesnes daleles dėl saulės spindulių, lietaus ar besikeičiančių temperatūrų poveikio. Pasklidusios po dirvą, einant laikui mikroplastiko dalelės reaguoja su kitais teršalais, tokiais kaip sunkieji metalai, antibiotikai, aplinkos poveikiui atsparūs cheminiai teršalai (angl. *persistent chemical pollutants*), juos absorbuoja, sudaro didesnę teršalų koncentraciją vienoje vietoje ir kelia dar didesnę biologinį pavojų ekosistemoms. Vėliau tokios medžiagos patenka į augalus, į sliekų viršinamąjį traktą, paveikia mikroorganizmus. Dar vienas mikroplastiko šaltinis yra plastikinio mulčo naudojimas žemdirbystėje. Jis puikiai padengia dirvos paviršių, sulaiko joje šilumą ir drėgmę ir taip padidina derlingumą. Tačiau dėl fizinių procesų, biodegradacijos bei senėjimo mikroplastiko dalelės atsiskiria nuo didelių plastiko dalių ir išsibarsto kartu su kitais mulčo gamybos metu naudotais toksiniais. Mikroplastikas dirvą pasiekia ir per kanalizacijos nuotekas, iš skalbimo mašinose skalbiamų rūbų, iš buitinės chemijos produktų, pilamų į vamzdynus. Mikroplastikas iš įvairių dažų ar dangų taip pat patenka į kanalizaciją. Grožio produktų, tokių kaip veido šveitikliai, jauninamieji kremai, kosmetika, sudėtyje yra mikroplastiko dalelių, kurios su kanalizacijos nuotekomis vėliau atsiranda dirvoje [5, 6].

Į vandens telkinius smulkios plastiko dalelės gali patekti panašiais būdais kaip ir į dirvą – dėl biologinių ir mechaninių poveikių nubyrėti nuo didelių plastiko šiukšlių, patekti su nuotekomis, kadangi filtravimo sistemos nesulaiko mažiausiųjų plastiko dalelių. Kitas mikroplastiko taršos vandenyse šaltinis – siuntų pakavime naudojami vadinamosios jūros putos rutuliukai, kurie užteršia vandenį išsiliejus kroviniams, kuriuose yra šios medžiagos. Turistinės vietos vandenyno pakrantėse, žvejyba, laivyba, vandens organizmų auginimas (akvakultūra), naftos gavybos aparatūra didina vandenynų taršą mikroplastiku [6].

Vandenyse esantį mikroplastiką su maistu suvartoja žuvis ir kiti vandens gyviai, didesnės dalelės gali užkimšti jų virškinamąjį traktą, susilpninti ar pažeisti organus, lemti gyvių gaišimą, o su mikroplastiku patekusios toksiškos medžiagos gali pakeisti mitybos grandines ir taip pasiekti žmogaus organizmą. Mikroplastiko dalelių paviršiuje gali prisitvirtinti įvairūs mikroorganizmai – taip po vandenyną platinamos invazinės jų rūšys. Dirvoje pasklidęs mikroplastikas daro įtaką joje augantiems augalams.

## 2. Plastiko rūšys

Plastikas yra grupuojamas į septynias pagrindines grupes – polietileno tereftalatas (PET, 1 grupė), didelio tankio polietilenas (HDPE, 2 grupė), polivinilo chloridas (PVC, 3 grupė),

mažo tankio polietilenas (LDPE, 4 grupė), polipropilenas (PP, 5 grupė), polistirenas (PS, 6 grupė), kitos plastiko rūšys (7 grupė). Žemiau plačiau aptarta kiekviena rūšis.

Polietileno tereftalatas (PET) – plastiko rūšis dažniausiai naudojama pakuotėms, skirtoms vandeniui, gazuotiems gėrimams, sultims, kosmetikos prekėms, maistui. Vien Europoje iš visų medžiagų, naudojamų pakuotėms gaminti, 16 % sudaro PET. Tai lemia tokios šios medžiagos savybės, kaip lengvumas, nepralaidumas dujoms, skaidrumas (pro pakuotę galima matyti maisto produktą), termoplastiškumas (nesunku išgauti norimą formą), galimybė maišyti su kitais plastikais [7]. Tačiau gamtoje iš PET pagamintos išmestos plastiko pakuotės suyra per maždaug 450 metų [8].

Kita grupė – didelio tankio polietilenas (HDPE). Ši medžiaga plačiai naudojama pakuotėms gaminti – iš jos gaminami butelių kamšteliai, skalbimo priemonių buteliai. Be to HDPE naudojamas ir žaislams, vamzdžiams, kibirams gaminti, plačiai pritaikomas automobilių industrijoje [9]. Tai tvirta, drėgmei ir įvairiems chemikalams atspari medžiaga. Gamtoje iš HDPE pagaminti buteliai suyra maždaug per 26 metus, o vamzdžiams suirti gali prireikti net iki 1200 metų [8].

Polivinilo chloridas (PVC) pritaikomas elektros laidams padengti, vamzdynams, statybinėse medžiagose, dantų šepetėliams, dirbtiniams dantims, lašelinėms, kitiems medicinos reikmenims. Ši medžiaga nelaidi elektrai, yra tvirta ir atspari įvairiems chemikalams ir oro sąlygų kaitai [10]. PVC nėra biologiškai irus, suyra tik aukštose temperatūrose (deginamas), tačiau tuo metu išskiria toksiškas medžiagas – dioksiną ir vandenilio chloridą [11].

Mažo tankio polietilenas (LDPE) daugiausiai naudojamas maišeliams gaminti, tai pat žaislų ar maisto dėžučių gamyboje, plastikiniuose puodeliuose. Tai lengvesnė ir lankstesnė HDPE versija [12]. Gamtoje LDPE maišeliui suirti reikia nuo 10 iki 15 metų [8].

Polipropilenas (PP) – naudojamas šiaudelių, butelių kamštelių, baterijų apvalkalų, elektronikos gamyboje [12]. Šis plastikas pilnai suyra per 20 – 30 metų [13].

Polistirenas (PS) – medžiaga, naudojama maisto išsinešimui pakavimui, kiaušinių pakuotėse, statybose. Šios medžiagos puodelis gamtoje suyra per maždaug 50 metų [8].

Septintoji, paskutinė grupė apima kitas plastiko rūšis, kurios dažniausiai yra neperdirbamos. Tai kūdikių maitinio buteliukai, CD diskai, vaikiškos plaukimo rankovės ir kiti gaminiai.

### 3. Mikroplastikų atskyrimas nuo dirvos

Prieš tiriant mikroplastiko dirvožemyje bandinius, visų pirma mikroplastiko ir dirvožemio dalis reikia atskirti vieną nuo kitos. Dirvožemį sudaro daug organinių ir neorganinių medžiagų, kurių kiekis mėginiuose kur kas didesnis nei plastiko mikrodalelių, ir registruojant

spektrus yra tikimybė, kad paimtos bandinio dalies sudėtyje plastiko dalelių iš viso nebus arba jas uždengs organinės medžiagos. Todėl prieš registruojant bandinių spektrus reikia pašalinti kiek įmanoma daugiau šių medžiagų. Šiam tikslui pasiekti yra taikomi įvairūs metodai, tokie kaip rankinis, elektrostatinis, magnetinis, cheminis, dalelių atskyrimas aliejaus ir vandens mišinyje ar druskų tirpaluose, dalelių plūduriavimas putose [14]. Visi šie metodai bus aptarti toliau šiame skyriuje.

### 3.1 Rankinis ir elektrostatinis atskyrimo būdai

Atskirti dalį mikroplastiko dalelių nuo dirvožemio galima rankiniu būdu. Daleles, mažesnes nei 5 mm, dar galima įžiūrėti plika akimi. Atskirti plastiko mikrodaleles galima žiūrint per mikroskopą - juo geriausiai aptinkamos mikrodalelės iki 0,01 mm. Tačiau toks metodas nėra optimalus plastiko dalelėms iš dirvožemio atskirti – jam reikia daug laiko ir žmogiškųjų išteklių. Yra skaičiuojama, kad šiuo metodu klaidingai aptinkama (supainiojama su organinėmis ar kitomis medžiagomis, kurios nėra plastikai) apie 20 % plastiko dalelių, o jei dalelės skaidrios – net 70 % dalelių [15].

Mikroplastiko dalelės gali būti atskirtos elektrostatiškai būdu; vienas iš būdų – naudojant įmonės *Hamos GmbH* elektrostatinį atskyrimo prietaisą *Korona-Waltzen-Scheider (KWS)*. Įvairių dalelių mišinys vibruojančiu konvejeriu yra leidžiamas besisukančio įžeminto metalinio būgno link, o tada patenka į elektrodo veikimo lauką. Jame tiriamasis mišinys elektrostatiškai įkraunamas 35 kV ir besisukant būgnui krinta į skirtingas apačioje esančias ertmes – laidžių, nelaidžių elektros srovei dalelių ir jų mišinio [16]. Pasitelkiant šį metodą pavyksta atskirti ir surinkti net 90 – 100 % bandiniuose esančių mikroplastiko dalelių, tačiau tokiam procesui atlikti yra netinkami drėgni bandiniai, o norint išfiltruoti 150 g mišinio, procesą reikia kartoti keletą kartų, tai užtrunka 3 – 4 valandas [14].

### 3.2 Didelio kiekio organinių medžiagų atskyrimas iš bandinio.

Didžiąją dalį akimi matomų organinių junginių iš bandinio galima pašalinti keletu metodų, vienas jų – naudojant vandens ir aliejaus mišinį. Bandinys sumaišomas su vandeniu ir rapsų aliejumi, tuomet sumaišomas ir paliekamas nusistovėti tol, kol atsiskirs vandens ir aliejaus dalys. Visos mikroplastiko dalelės, kurios turėjo kontaktą su aliejumi, turėtų patekti į jo „burbulus“ ir, bandiniui nusistovėjus, iškilti kartu su aliejumi į paviršių, o iš ten gali būti perkeltos ant filtrų. Šiuo metodu atskiriama 90 – 100 % mikroplastiko dalelių, tai paprastas, daug išteklių nereikalaujantis būdas. Jo trūkumas – su aliejumi į paviršių iškilusias daleles sudėtinga nuplauti, pašalinti nuo jų paviršiaus aliejaus likučius [17].

Dar vienas būdas – dalelių atskyrimas pagal jų tankį didelio tankio druskų tirpaluose. Kai mikroplastiko turintys bandiniai yra panardinami į paruoštą sotųjį valgamosios druskos tirpalą, plastiko dalelės iškyla ir plūduriuoja paviršiuje, o sunkesnės medžiagos, pavyzdžiui,

žemės ar smėlis, nusėda į dugną. Tirpalams naudojamos tokios druskos kaip NaCl, CaCl<sub>2</sub>, NaBr, ZnCl ir kitos. Šis būdas pradėtas taikyti su valgomosios druskos (NaCl) tirpalu, tačiau jame į paviršių neiškildavo PVC ir PET mikrodalelės, kadangi jų tankis didesnis nei sotaus NaCl tirpalo. Todėl vėliau po atskyrimo šiuo tirpalu, nusėdusios medžiagos dar būdavo dedamos į NaI tirpalą, kurio tankis didesnis nei NaCl. Pastaruoju metu mikroplastiko atskyrimui iš dirvos rekomenduojama naudoti NaBr tirpalą, dėl jo nedidelės kainos ir didelio efektyvumo polimerų atskyrimui iš dirvos – jis siekia 98,3 %, o mažiausias fiksuotas efektyvumas – 85 % [14, 18].

Plastiko mikrodaleles nuo dirvožemio galima atskirti ir magnetiniu būdu. Šiam metodui dar reikalingos ir geležies nanodalelės, kurios tam, kad įgautų hidrofobinių savybių, pirmiausiai yra paveikiamos heksadeciltrimetoksisilanu (HDTMS). Dėl hidrofobinės sąveikos, geležies nanodalelės apsupa plastiko mikrodaleles ir veikiant magnetui pašalinamos iš bendro tiriamojo bandinio mišinio. Šiuo metodu gaunami rezultatai yra skirtingi priklausomai nuo atskiriamų plastiko dalelių rūšies, pavyzdžiui, polipropileno dalelių (PP rūšis) atskiriama vos 49 %, o atskirtų polietileno plastiko dalelių (PE rūšis) kiekis siekia 90 %. Šio metodo trūkumas – trapios jau pradėjusio irti plastiko dalelės proceso metu subyra ir jas pašalinti tampa sunkiau [19].

Kitas atskyrimo metodas – putomis – gali būti taikomas organinėms medžiagoms nuo mikroplastiko atskirti. Oro burbuliukai putose selektyviai prisikabina prie labiau hidrofobinių dalelių, jas perneša, atskirdami nuo mažiau hidrofobinių dalelių. Šis būdas taikomas perdirbimo industrijoje, tačiau jo efektyvumas nėra pakankamas - iki 82 %, kinta priklausomai nuo apdorojamų mikrodalelių plastiko rūšies [14].

### 3.3 Išskyrimas pasitelkiant chemines reakcijas (ėsdinimas)

Siekiant atskirti mikroplastiką iš dirvos, pašalinus didžiąją dalį akimi matomų organinių priemaišų, reikalingas metodas pašalinti ir likusias mažas dirvožemio daleles, medžiagas, prilipusias prie plastiko dalelių [18]. Organiniai junginiai nuo plastiko dalelių bandinyje gali būti atskiriami įvairiomis cheminėmis reakcijomis, viena jų – ėsdinimas rūgštimi. Šiam tikslui gali būti naudojama stipri, pakaitinta azoto rūgštis (HNO<sub>3</sub>). Ji efektyviai pašalina organinius junginius, tačiau turi trūkumą – ji veikia ir ėsdina kai kurias plastiko rūšis, tokias kaip polistireno puta, nailonas, poliamidas. Mažos koncentracijos, neoksiduojančios rūgštys, tokios kaip druskos rūgštis, gali būti nepakankamai efektyvios organinių junginių pašalinime, o koncentruotos oksiduojančios rūgštys kaip sieros rūgštis sunaikina ir kai kurių rūšių mikroplastiko daleles [18].

Organinės medžiagos nuo mikroplastiko gali būti pašalinamos ir ėsdinant šarminiais tirpalais, tokiais kaip kalio ar natrio hidroksidai (KOH, NaOH). Literatūroje yra aprašytas ėsdinimo būdas naudojant 10 M 60 °C temperatūros NaOH tirpalą, tyrimo metu buvo pašalinta



91,3 ± 0,4 % organinių medžiagų [20]. Toks ėsdinimas naudojamas biologiniams bandiniams, o jo trūkumai - paveikiami ir patys plastikai (nailonas, polivinilchloridas, polietileno dalelės) bei neėsdinami tie organiniai junginiai, kurie yra netirpūs šarminiuose tirpaluose [18].

Natūralių organinių medžiagų iš mikroplastiko bandinių panaikinimui naudojamas ir vandenilio peroksidas ( $H_2O_2$ ). Viena iš tyrimų aprašoma, kad mažai organinių medžiagų turinčiuose junginiuose ėsdinimas vandenilio peroksidu tarp kitų metodų neišsiskiria savo efektyvumu, tačiau daug organinių junginių turinčiuose bandiniuose 50 °C temperatūroje vandenilio peroksidu pašalinta net 93 % organinių junginių, kai veikiant tokį patį bandinį 40 °C temperatūroje KOH, pašalinta vos 20 % šių medžiagų [21].

Fentono reagentas taip pat gali būti naudojamas vykdant mikroplastiko atskyrimą nuo dirvožemį sudarančių medžiagų. Fentono reagentas – parūgštintas  $H_2O_2$  tirpalas, kuriame katalizatoriumi yra  $Fe^{2+}$  jonai. Toks mišinys itin efektyviai (100 % ± 10 %) ėsdina organines medžiagas kambario temperatūroje, tačiau tokios reakcijos metu išsiskiria daug šilumos, tad reakcija turi būti vykdoma žemesnėse temperatūrose [21]. Taikant šį metodą, esant atvėsintiems bandiniams, mikroplastikas nėra ėsdinamas, o organinės medžiagos pašalinamos efektyviai. Trūkumas – Fentono reakcijos metu neėsdinamos medienos struktūros [18].

Organinių junginių ėsdinimui gali būti pasitelkiami ir fermentai, tokie kaip lipazė, amilazė, proteinazė, chitinazė ar celiuliazė. Šie fermentai veikia specifinius organinius junginius, tokius kaip lipidai, baltymai, angliavandeniai. Ir nors ėsdinant bandinius fermentais plastikų degradacija nestebima, šis metodas labiau tinka vandens bandiniams, yra gana brangus, užima daug laiko, jį dažnai reikia kombinuoti kartu su ėsdinimu vandenilio peroksidu [18].

#### 4. Virpesinė spektroskopija

Visos molekulės turi 3N laisvės laipsnių, kur N žymi atomų skaičių. Trys iš šių laisvės laipsnių atitinka judėjimą Dekarto koordinačių sistemoje išilgai x, y ir z ašių (slenkamasis judesys), dar trys judėjimą aplink šias ašis (rotacinis judesys), o likusiais 3N – 6 laisvės laipsniais virpa branduoliai. Šie laisvės laipsniai vadinami virpesinėmis modomis. Tiesinės molekulės turi tik dvi sukimosi ašis, tad virpesinių laisvės laipsnių skaičius jose yra 3N-5 [22].

Pagal šias virpesines modas galima identifikuoti medžiagas – tuo remiasi virpesinės spektroskopijos – Ramano sklaidos ir infraraudonosios spinduliuotės sugerties – metodai. Infraraudonosios spinduliuotės sugerties spektrai gali būti registruojami skirtingose srityse – galima užregistruoti artimosios, vidurinėsios, tolimosios infraraudonosios spinduliuotės spektrus.

## 4.1 Ramano sklaidos spektroskopija

Ramano sklaidos spektroskopija yra paremta netampria fotonų sklaida, atsirandančia dėl molekulių virpesių. Iš Ramano sklaidos spektrų galima nustatyti iš kokių medžiagų yra sudarytas bandinys, apibrėžti jo sandarą, nes molekulės turi tik joms būdingus virpesius.

Dviatomei molekulei patekus į elektromagnetinės bangos lauką, ji poliarizuojasi ir joje indukuojamas elektrinio lauko stipriui  $E$  proporcingas dipolinis momentas  $\mu_{ind}$ , kur  $E$  - nuo laiko priklausanti periodinė funkcija [23].

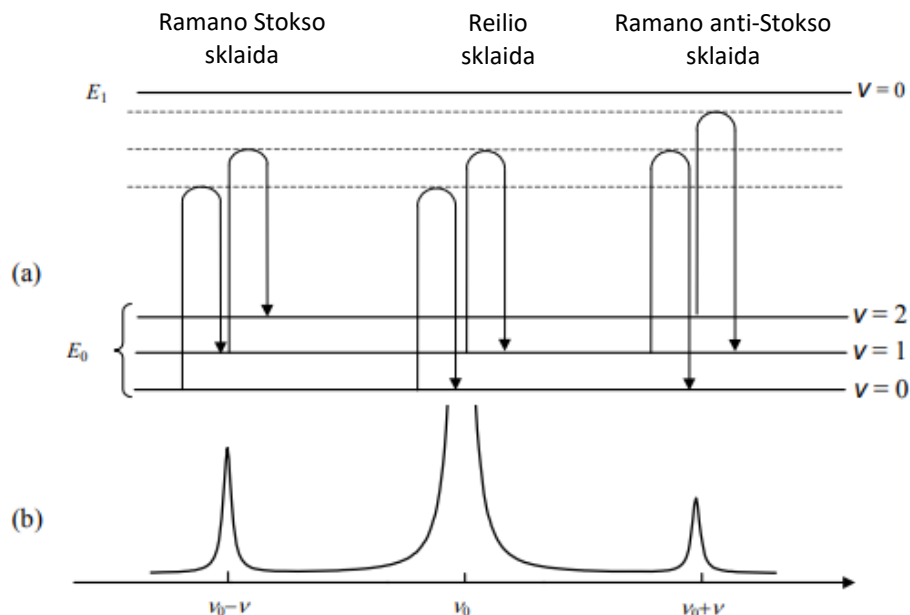
$$\mu_{ind} = \alpha E. \quad (1)$$

Šioje formulėje  $\alpha$  raide yra žymimas molekulės poliarizuojamumas. Dipolis spinduliuos tokio dažnio bangą, koku kis dipolinis momentas. Dėl molekulėje vykstančių branduolių virpesių taip pat kinta ir indukuoto dipolio skleidžiamų bangų dažniai. Jei nepakitęs dipolinis momentas spinduliuoja dažnio  $\nu_0$  bangą, tai dėl branduolių virpesių jis spinduliuos ir  $\nu_0 + \nu_v$  bei  $\nu_0 - \nu_v$  bangas, kur  $\nu_v$  žymimas branduolių virpėjimo dažnis [24].

$$\begin{aligned} \mu_{ind} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e x_0 E_0 \cos 2\pi[(\nu_0 + \nu_v)t + \varphi_0] \\ + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_e x_0 E_0 \cos 2\pi[(\nu_0 - \nu_v)t + \varphi_0]. \end{aligned} \quad (2)$$

Čia  $x_0$  – virpesių amplitudė,  $\varphi_0$  – virpesių pradinė fazė.

Aiškinti šį reiškinį galima ir kitu būdu: Ramano sklaida – dvifotonis reiškinys, kurio metu molekulė yra sužadinta (pereina į aukštesnį lygmenį), nes sugeria fotoną, o po kiek laiko išspinduliuodama fotoną grįžta į žemesnės energijos būseną. Galimos dviejų tipų Ramano sklaidos — anti-Stokso sklaida, kai išspinduliuoto fotono dažnis padidėja, tuomet relaksuodama molekulė atsiranda žemesniame virpesiniame lygmenyje negu buvo prieš sužadinimą. Ramano Stokso sklaidos metu dažnis sumažėja, sužadinta molekulė relaksuoja į aukštesnės eilės virpesinį lygmenį, nei tas, iš kurio buvo sužadinta. Šių sklaidų metu per molekulės virpesių dažnį atitinkančią vertę pakinta fotono dažnis [25]. Tai pavaizduota 1 pav. Kiekvienas cheminis ryšys molekulėje turės unikalų, tik jam būdingą išspinduliuojamo fotono dažnį.



1 pav. Reilio ir Ramano sklaida. (a) - energinė diagrama, (b), dviatomės molekulės Ramano sklaidos spektras [35].

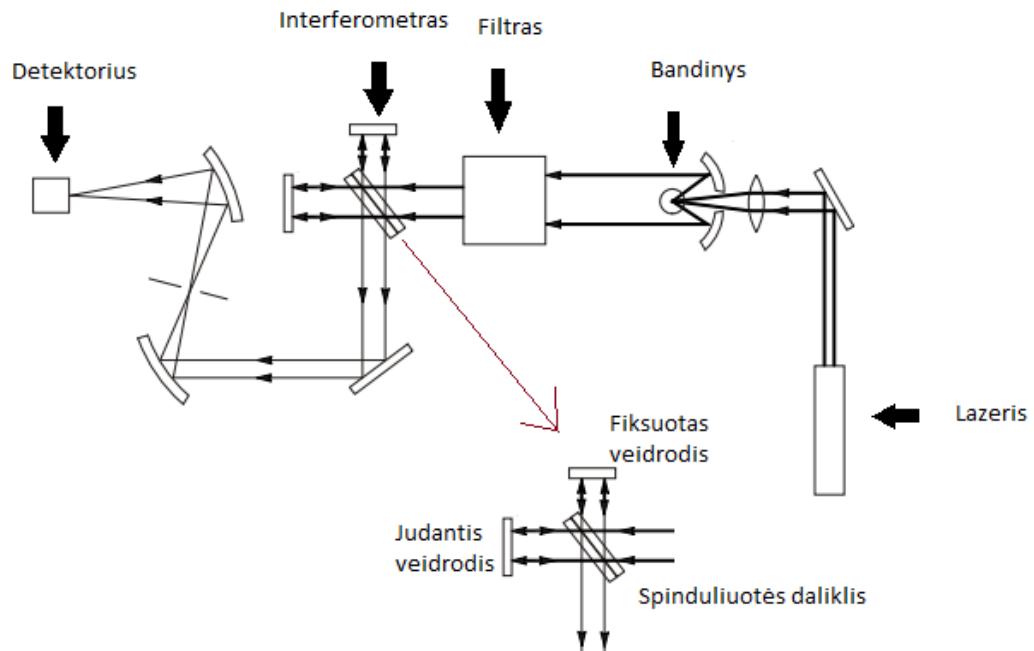
Virpesiai, kurių metu keisis molekulės poliarizuojamumo komponentės ( $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{yz}$ ,  $\alpha_{zz}$ ), bus stebimi Ramano sklaidos spektruose. Tai, ar šios komponentės keisis, priklauso nuo molekulės simetrijos, kadangi poliarizuojamumas kinta kintant atstumui tarp molekulės branduolių. Juostos, matomos spektre, intensyvumas bus tuo didesnis, kuo daugiau kis molekulės poliarizuojamumas [24].

Gali būti dviejų rūšių Ramano sklaidos spektrometrai – Furje ir gardeliniai. Šiame darbe buvo naudotas gardelinis Ramano spektrometras.

#### 4.1.1 Ramano sklaidos Furje spektrometras

Ramano sklaidos Furje spektrometrą sudaro keletas pagrindinių komponentų – tai spinduliuotės šaltinis, interferometras, jutiklis, duomenis apdorojanti įranga. Tokio spektrometro schema pavaizduota 2 pav. Lazeris yra spinduliuotės šaltinis, gali būti naudojami artimosios infraraudonosios (785 nm, 1064 nm) srities bangos ilgių lazeriai [26].

Pirmiausiai lęšiais sufokusuojama lazerio spinduliuotė, ji krinta į bandinį ir tada jame yra išsklaidoma. Tiriamoji spinduliuotė toliau pro filtrą patenka į interferometrą, jutiklis fiksuoja gautą interferogramą. Interferogramoje gauta spinduliuotės intensyvumo priklausomybė yra laikinė, todėl atliekama Furje transformacija – priklausomybė paverčiama dažnine ir taip gaunamas Ramano sklaidos spektras.



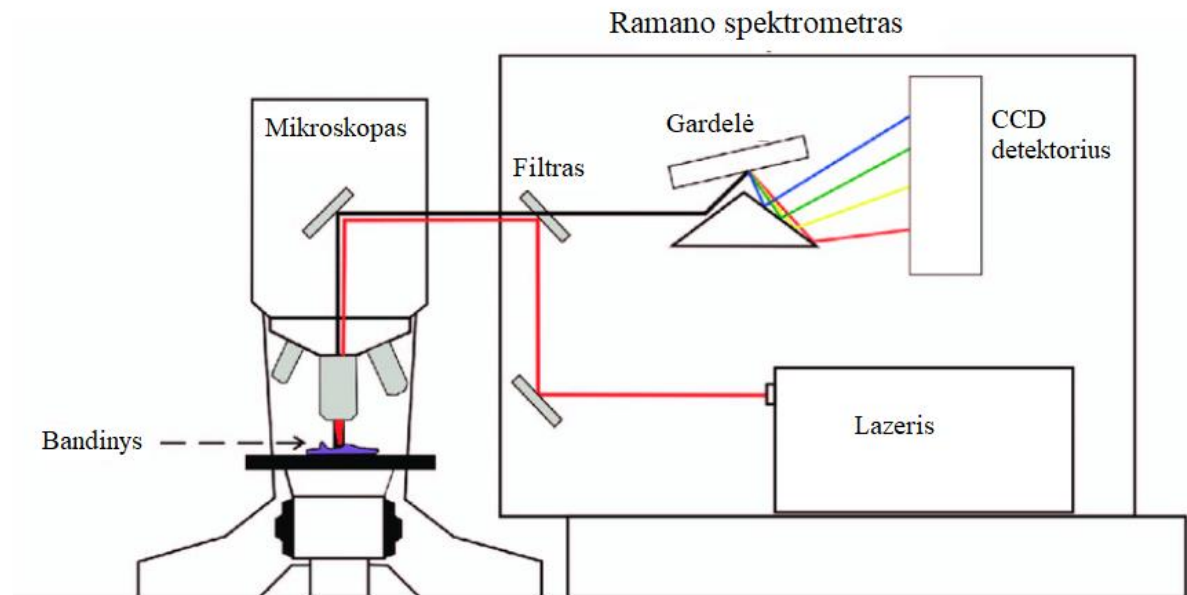
2 pav. Ramano Furje spektrometro schema (pagal [24]).

Prieš pradėdant registruoti bandinių spektrus, pirmiausiai reikia išsirinkti tinkamiausius spektrometro nustatymus – spektrinę skyrą, lazerio spinduliuotės galią, vidurkinamų spektrų skaičių. Spektrinė skyra yra dydis, parodantis, kiek arti esančias spektrines juostas dar galima išskirti kaip atskiras. Skyra priklauso nuo prietaiso įėjimo plyšio, interferometro judančio veidrodžio žingsnio [27]. Kitas parametras – lazerio spinduliuotės galia – pasirenkamas atsižvelgiant į bandinio atsparumą. Esant per didelei galiai, žadinančią spinduliuotę sugeriantis bandinys gali imti kaisti ir būti pažeistas. Jei pasirinkta galia bus per maža, gaunamas signalo ir triukšmo santykis bus mažas ir, kad būtų galima atskirti spektrines linijas, teks didinti vidurkinamų spektrų skaičių.

#### 4.1.2 Gardelinis Ramano sklaidos spektrometras

Pagrindiniai komponentai sudarantys gardelinį Ramano sklaidos spektrometrą yra lazeris, filtras, gardelė ir CCD (krūvio sąsajos įtaiso) matrica, jie pavaizduoti 3 paveikslėlyje [24]. Naujausiuose spektrometruose yra naudojami viengubi monochromatoriai, tačiau buvo gaminami ir dvigubus, ir trigubus monochromatorius turintys prietaisai.

Spinduliuotės šaltinis šiuose spektrometruose yra lazeris, dažniausiai naudojami regimosios šviesos diapazone esanti lazerinė spinduliuotė. Gardelinuose spektrometruose naudojamos 150 – 4200 rėžių milimetre difrakcinės gardelės, jos naudojamos išskirti išsklaidytą polichromatinę šviesą, kad skirtingi monochromatinės bangos ilgai patektų į skirtingus CCD matricos pikselius [24].



3 pav. Gardelinio Ramano spektrometro schema (adaptuota pagal [28]).

## 5. Virpesinės spektroskopijos taikymai mikroplastikams aptikti

### 5.1 Infraraudonosios spinduliuotės sugerties spektroskopijos taikymai

Infraraudonosios spinduliuotės sugerties spektroskopija yra taikoma plastiko rūšies identifikavimui. Pavyzdžiui, *Detritus* žurnale išspausdintame straipsnyje [29] aprašomas sąvartynų filtratų tyrimas, pritaikant IR sugerties spektroskopiją, kaip pagalbinį metodą Ramano spektroskopijai, siekiant surasti ir identifikuoti bandiniuose esančių mikroplastiko dalelių rūšį. *Analytical Chemistry* žurnale išspausdintame straipsnyje [30] aprašomas sėkmingas IR sugerties pritaikymas mikroplastiko rūšies atpažinimui ir jo kiekio nustatymui nuotekose. Šis metodas pritaikomas ir jūrų vandenų taršos tyrimams – viename iš tyrimų [31] IR sugerties spektrometru registruotuose jūrų bandinių spektruose buvo aptikta LDPE, HDPE, PP mikrodalelių.

Mikroplastiko rūšis yra atpažįstama lyginant užregistruotą bandinio spektrą su žinomų medžiagų, šiuo atveju – žinomų plastiko rūšių spektrais. Spektrų palyginimas gali būti atliekamas lyginant spektrus vizualiai arba naudojant spektrų bibliotekas. Bandinių spektrai su bibliotekoje esančiais gali būti lyginami pagal įvairius kriterijus, pavyzdžiui Pearson koreliacijos koeficientą, Mahalanobis atstumą, spektrinės juostos padėtį, pusplotį ir santykinį intensyvumą kitų juostų atžvilgiu. Pearson koeficientas parodo, ar yra tiesinė koreliacija tarp dviejų kintamųjų, o Mahalanobis atstumas – tai atstumas tarp tiriamojo taško ir masės centro daugiamatėje erdvėje [32].

IR sugerties spektroskopija buvo sėkmingai pritaikyta ir dėl saulės šviesos mikroplastiko dalelėse atsiradusios degradacijos lygiui aprašyti. Pavyzdžiui, vieno iš plastikų, polietileno tereftalato (PET) spektras turi keturias pagrindines spektrines juostas –  $1715\text{ cm}^{-1}$ ,  $1110\text{ cm}^{-1}$ ,  $873\text{ cm}^{-1}$  ir  $728\text{ cm}^{-1}$ . Registruojant skirtingomis sąlygomis šviesa veiktų dalelių spektrus, buvo stebimi spektrinių juostų pokyčiai. Juostų esančių ties  $873\text{ cm}^{-1}$  ir  $728\text{ cm}^{-1}$ , kurios atitinka C-H aromatinio žiedo virpesius, intensyvumas didėjo kai mikroplastiko dalelės buvo veikiamos šviesa joms esant dirvoje. Tai parodė, kad aromatiniai PET junginiai buvo dalinai suardyti reaktyviųjų oksidacinių medžiagų, kurių atsiradimą lėmė šviesa ir apšviesta dirva. Juostos, esančios ties  $1715\text{ cm}^{-1}$ , intensyvumas stipriai padidėjo po sąveikos su šviesa, tai parodė efektyvią mikroplastiko oksidaciją. Dar vienas pakitimas - po poveikio šviesa atsirado prieš tai nestebėta juosta ties  $1110\text{ cm}^{-1}$ , kuri gali būti priskiriama C-O valentiniam virpesiui [33].

## 5.2 Ramano sklaidos spektroskopijos taikymai

Ramano sklaidos spektroskopija tampa vis labiau naudojamu metodu mikroplastikų dirvoje tyrimuose, papildančiu ilgesnį laiką taikomą FTIR spektroskopiją. Pagrindiniai Ramano sklaidos spektroskopijos pranašumai – vanduo neužgožia registruojamo bandinio spektro (nėra vandens interferencijos), gera lateralinė skiriamoji geba – skirtingai nei registruojant IR sugerties spektrus. Taikant Ramano sklaidos spektroskopiją bandinys nebūtinai turi būti visiškai švarus- dėl geros skyros plastiko mikrodalelių spektrai stebimi joms esant smėlio ar dirvos fone, mėginys nenaikinamas [34].

Ramano sklaidos spektroskopija buvo pritaikyta mikroplastiko dalelių kilmės paieškai lagūniniame dumble [35]. Kadangi šis dumblas Maroke yra naudojamas žemės ūkyje, dirvožemiui, kur vėliau auginamas maistas, atnaujinti, padidinti jo derlingumui, yra svarbu žinoti, ar naudojamame dumble yra mikroplastiko ir jei taip – surasti ir eliminuoti taršos šaltinį. Naudojantis dujų chromatografija ir masių spektrometrija dumble buvo surastos dalelės, jos atskirtos nuo organinių medžiagų, o tada buvo registruojami jų Ramano sklaidos spektrai ir lyginami su įvairių plastikų spektrais. Daugiausiai buvo rasta polietileno, polipropileno, aromatinio poliamido.

Viename iš aprašytų tyrimų [36], pasitelkiant Ramano sklaidos spektroskopiją buvo identifikuota tarša mikroplastiku Irano žemės plotuose, kuriuose auginamas maistas. Tarša mikroplastiku buvo įtarta dėl to, kad viename iš žemės plotų buvo pradėtas naudoti mulčas, siekiant ilgiau išlaikyti drėgmę dirvoje, o kitame laistymui naudotas vanduo iš vandens valymo įrenginių. Atlikus tyrimą daugiausiai buvo rasta polietileno tereftalato ir nailono mikrodalelių.

Pasitelkiant Ramano sklaidos spektroskopiją taip pat buvo tyrinėta ir plastiko degradacija jam esant virškinamam žemės sliukų. Tyrimui pasirinkti LDPE ir biologiškai irūs plastikai, jie paskirstyti ant dirvos, kurioje yra sliukų, paviršiaus ir ši sistema palikta dvidešimčiai dienų.

Praėjus šiam laikotarpiui buvo tyrinėti patys sliekai bei jų suvirškinta žemė su mikroplastikais. Atlikus spektrų registravimą Ramano spektrometru, pavyko nustatyti, kad po slieko virškinimo biologiškai iraus plastiko dalelės buvo suskaidytos – spektruose nebebuvo stebimos nepaveiktam plastikui būdingos juostos. Taip pat registruojant Ramano sklaidos spektrus buvo pastebėta, kad LDPE mikroplastikas po slieko virškinimo lieka beveik nepakitęs – spektrinės juostos prieš ir po virškinimo nepakito. Nors šio tyrimo metu neigiamo poveikio dėl virškinto biologiškai iraus ir LDPE plastiko dalelių sliekų organizmams nepastebėta, yra tyrimų, rodančių kitokius rezultatus. Todėl norint įsitikinti, kad biologiškai irus plastikas nėra kenksmingas sliekams ar kitiems organizmams, verta pakartoti tyrimą, įmaišant mikroplastiko daleles į visą žemės tūrį, ne tik paviršių [37].

## 6. Eksperimentinė dalis

### 6.1 Matavimo prietaisai ir bandiniai

#### 6.1.1 Ramano sklaidos spektrometras

Spektrai buvo registruojami naudojant S&I MonoVista CVS Ramano spektrometrą su 785 nm diodo lazeriu. Detektorius – skystu azotu šaldomas CCD detektorius, bandinio žadinimas ir išsklaidytos šviesos surinkimas vyko naudojant spektrometro mikroskopo priedėlį su 100x didinimo objektyvu. Spektrai registruojami naudojant 17,8 mW galios lazerį, spektrinė skyra –  $3 \text{ cm}^{-1}$ , o vidurkinamų spektrų skaičius varijuoja tarp 100 ir 300.

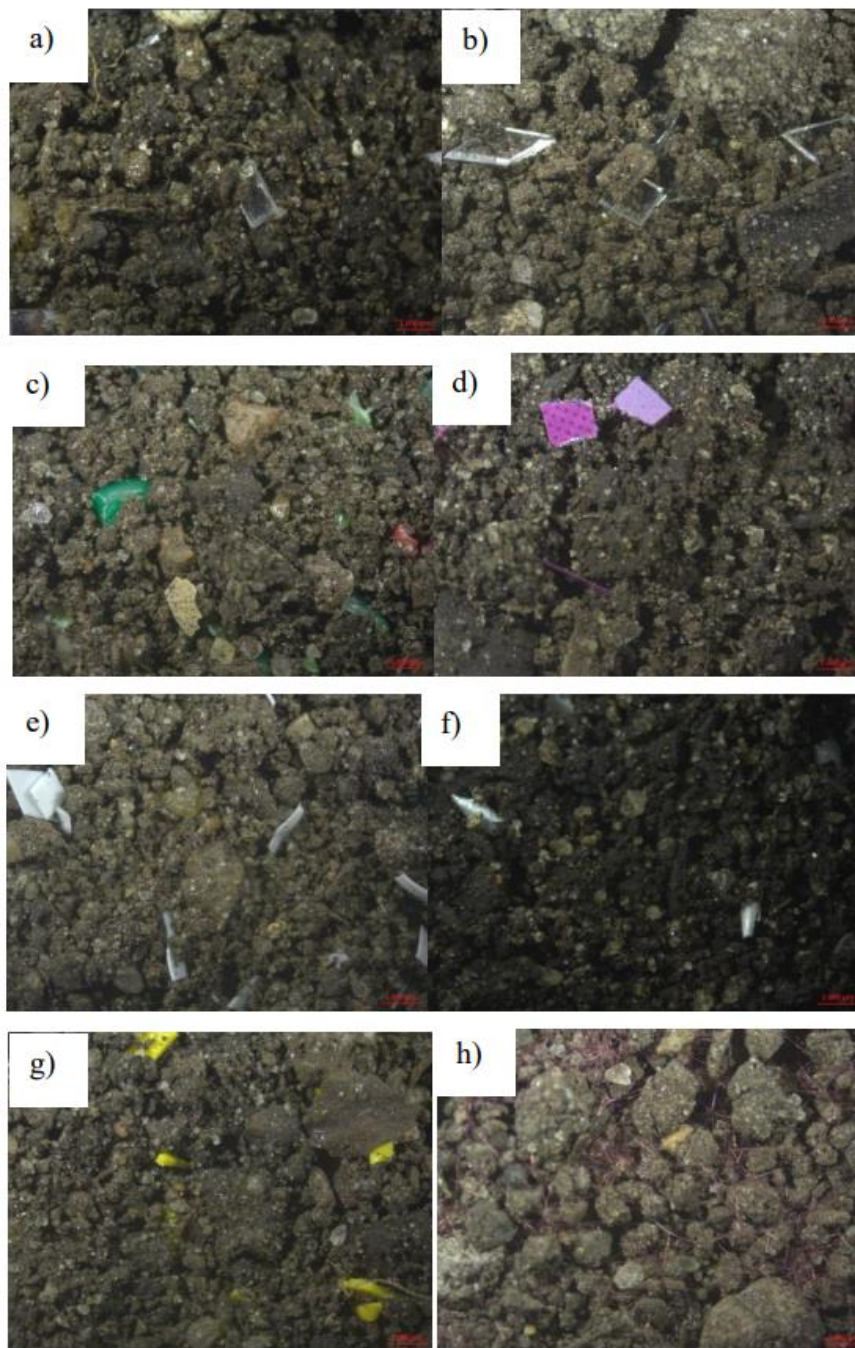
#### 6.1.2 ATR IR spektrometras

Spektrai buvo registruojami naudojant ir Bruker APLHA spektrometrą (su ATR priedėliu), kurio prizmės medžiaga - deimantas. Spektrometro šaltinis – globaras, o jutiklis – deuteroto triglicino sulfato (DTGS). Kiekvienam bandiniui buvo registruojami ir suvidurkinami 64 spektrai, o skyra registruojant spektrus pasirinkta  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Spektrai užregistruoti bangos skaičių diapazone nuo  $400 \text{ cm}^{-1}$  iki  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , naudojant OPUS programinį paketą. Prieš registruojant drėgnų bandinių spektrus, jie būdavo išdžiovinami, kad spektrinės vandens juostos nepersiklotų su bandiniui būdingomis spektrinėmis juostomis.



### 6.1.3 Bandiniai

Eksperimentų metu buvo naudoti dviejų tipų bandiniai. Visų pirma tam, kad būtų galima patikrinti ar pasirinktas plastiko mikrodalelių atskyrimo nuo dirvožemio metodas yra veiksmingas, buvo pasigaminti dirbtiniai bandiniai su tiksliai žinomu plastiko mikrodalelių kiekiu juose.



4 pav. Mikroplastiko, sumaišyto su dirvožemiu, nuotraukos. a) PET, b) PVC, c) HDPE, d) LDPE, e) PP, f) PS, g) 7 grupė, h) akrilas.

Taip pat ruošti žemės ir 7 pagrindinių plastiko rūšių mėginiai - į smulkias (matmenys mažesni nei 5 mm) daleles buvo susmulkinti skirtingoms plastiko grupėms priklausantys plastikai, jie sumaišyti su dirvožemiu – 1 g žemės ir 6 mg LDPE, 16 mg PS bei po 40 mg kitų rūšių plastikų, nuotraukos pateiktos 4 pav. Į bandinius įmaišyta LDPE ir PS dalelių masė mažesnė



nei kitų plastikų dėl to, jog šios medžiagos yra daug lengvesnės, tad mažesnė jų masė užima daugiau ploto. Taip pat buvo paruošti žemės bandiniai su nailono, silikono hidrogelio ir polipropileno dalelėmis.

Kiti tyrinėti objektai – tai realūs bandiniai, paimti iš vietovės, kurioje prieš tai stovėjo dabar jau nugriauti garažai. Žemių bandiniai surinkti iš 8 skirtingų vietų ir prieš tyrimą išdžiovinti, sužymėti raide G ir eilės skaičiumi (nuo G1 iki G8). Šių bandinių tyrimo tikslas – pritaikyti pirmoje dalyje patikrintą metodą ir nustatyti, ar bandiniuose yra mikroplastiko dalelių, jas identifikuoti.

## 6.2 Eksperimentas

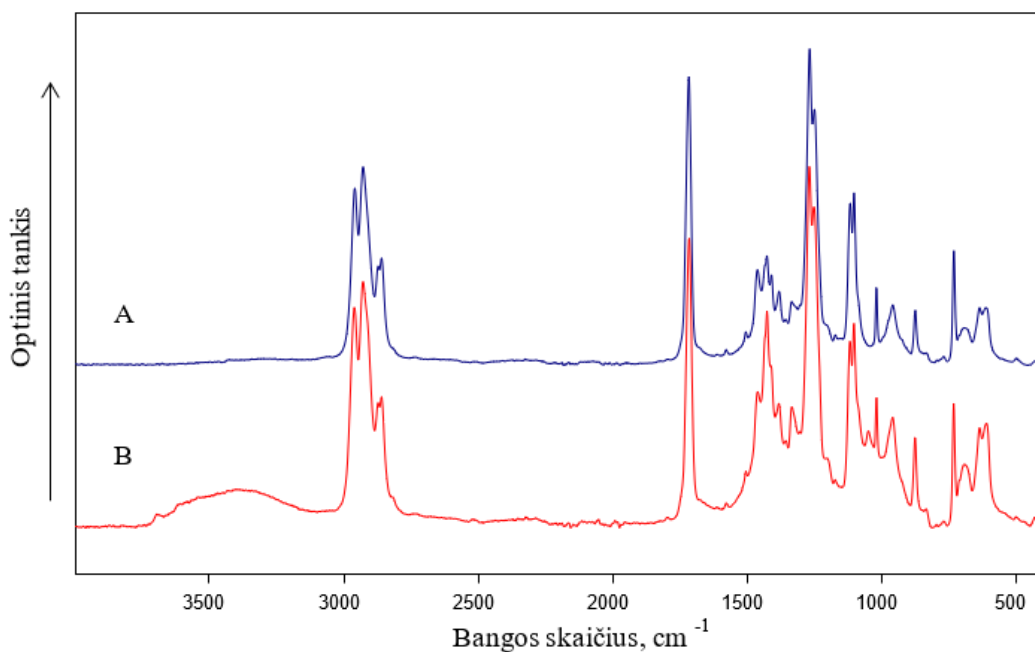
Plastiko dalelių nuo dirvožemio atskyrimui buvo pasirinkti du mažiausiai išlaidų reikalaujantys, literatūroje aprašomi kaip gerus rezultatus teikiantys metodai. Tai dirvos nusodinimas ir plastiko iškėlimas viršun sočiame druskos tirpale bei organinių dalelių esdinimas 30 % vandenilio peroksidu ( $H_2O_2$ ).

### 6.2.1 Mikroplastiko dalelių atskyrimas naudojant sotųjį druskos tirpalą

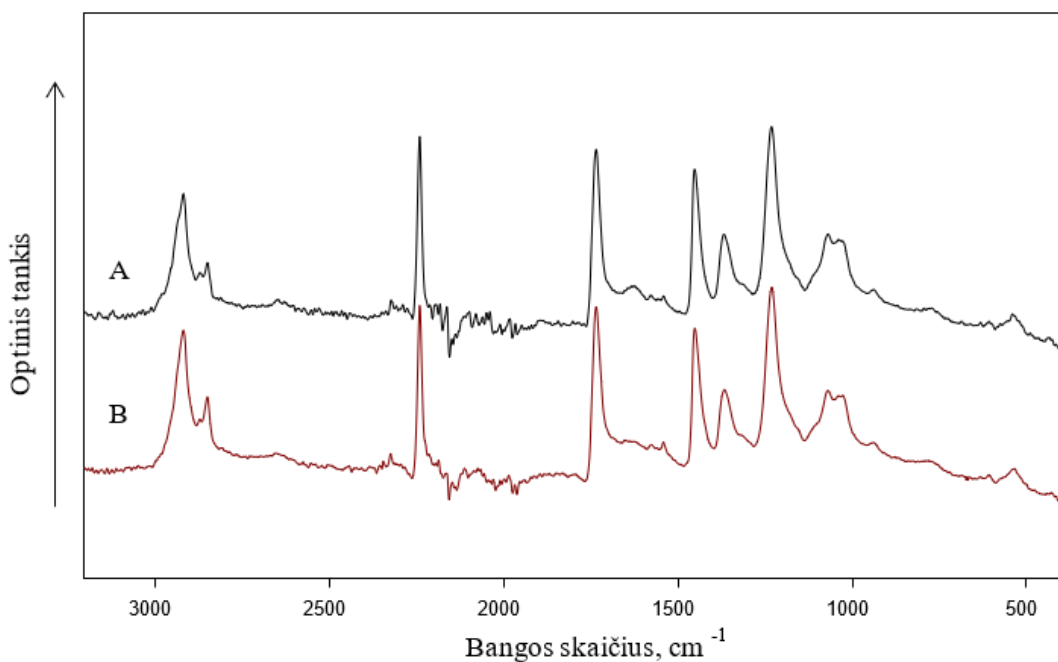
Pirmas žingsnis siekiant atskirti mikroplastiko daleles nuo dirvožemio – plastiko iškėlimas į paviršių, užpylus bandinius sočiu druskos tirpalu. Išbandyti šio metodo veiksmingumui, skirtingų rūšių plastikų sumaišytų su dirvožemiu bandiniai buvo užpilti sočiu NaCl tirpalu (36 g/100 ml), centrifuguoti 10 min 12000 aps./min ir palikti nusistovėti.

Atlikus bandymą paaiškėjo, kad metodas veiksmingas PP, PS, LDPE, HDPE plastiko mikrodalelėms – jos iškilo į mėgintuvėlio paviršių. Metodas dalinai veiksmingas akrilo ir 7 grupės mikroplastikui nuo žemės atskirti – bandinyje dauguma mikroplastiko dalelių iškilo paviršium, bet dalis nusėdo kartu su dirvožemiu. Bandiniuose su PVC ir PET plastiko dalelėmis iškilusių mikroplastiko dalelių nestebima – nusėdo kartu su žemėmis, tad šių rūšių plastiko dalelėms atskyrimo metodas su NaCl tirpalu nėra veiksmingas.

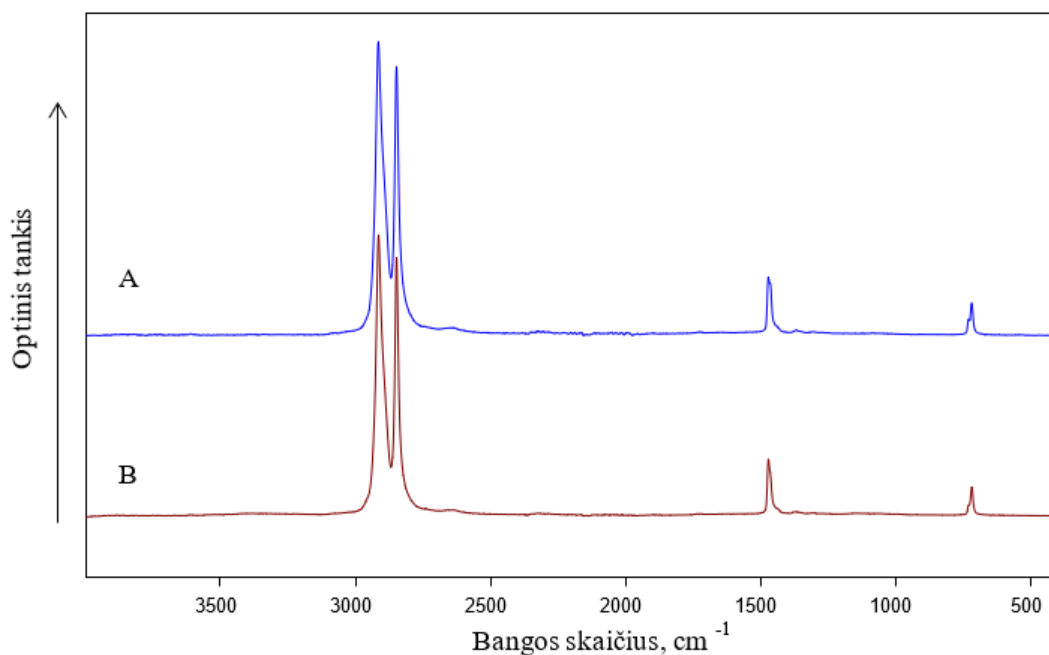
Tam, kad būtų įvertintas NaCl tirpalo poveikis pačioms plastiko dalelėms, buvo užregistruoti jų FTIR ATR spektrai prieš ir po paveikimo tirpalu. Pakitimų nestebima, tad galima daryti išvadą, kad šis druskos tirpalas plastiko dalelių neardo. 5 – 7 pav. pateikti plastikų prieš ir po paveikimo sočiuoju NaCl tirpalu spektrai, 5 pav. – 7 grupės plastikas, 6 pav. – akrilas, 7 pav. – HDPE.



5 pav. Mikroplastiko dalelės, (paimtos iš bandinio su dirvožemiu) spektrai po ir prieš veikimą sočiu NaCl tirpalu. FTIR ATR spektrai palyginimui. A – 7 grupės plastiko bandinio po veikimo NaCl spektras, B – nepaveikto 7 grupės plastiko spektras. Skyra – 4 cm<sup>-1</sup>, vidurkinamų spektrų skaičius – 64. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.



6 pav. Mikroplastiko dalelės, (paimtos iš bandinio su dirvožemiu) spektrai po ir prieš veikimą sočiu NaCl tirpalu. FTIR ATR spektrai palyginimui. A – akrilo bandinio po veikimo NaCl spektras, B – nepaveikto akrilo spektras. Skyra – 4 cm<sup>-1</sup>, vidurkinamų spektrų skaičius – 64. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.



7 pav. Mikroplastiko dalelės, (paimtos iš bandinio su dirvožemiu) spektrai po ir prieš veikimą sočiu NaCl tirpalu. FTIR ATR spektrai palyginimui. A – HDPE bandinio po veikimo NaCl spektras, B – nepaveikto HDPE spektras. Skyra –  $4\text{ cm}^{-1}$ , vidurkinamų spektrų skaičius – 64. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.

Kadangi ruošiant bandinius su NaCl tirpalu, ne visų rūšių plastikas iškilo paviršium, su neiškilusiomis mikroplastiko dalelėmis buvo pakartotas bandymas užpilant jas sočiu kalio bromido tirpalu, kadangi jo tankis didesnis nei NaCl. Tačiau nei PVC, nei PET mikrodalelės paviršium neiškilo.

#### 6.2.2 Dirvožemio ėsdinimas 30 % $\text{H}_2\text{O}_2$ tirpalu

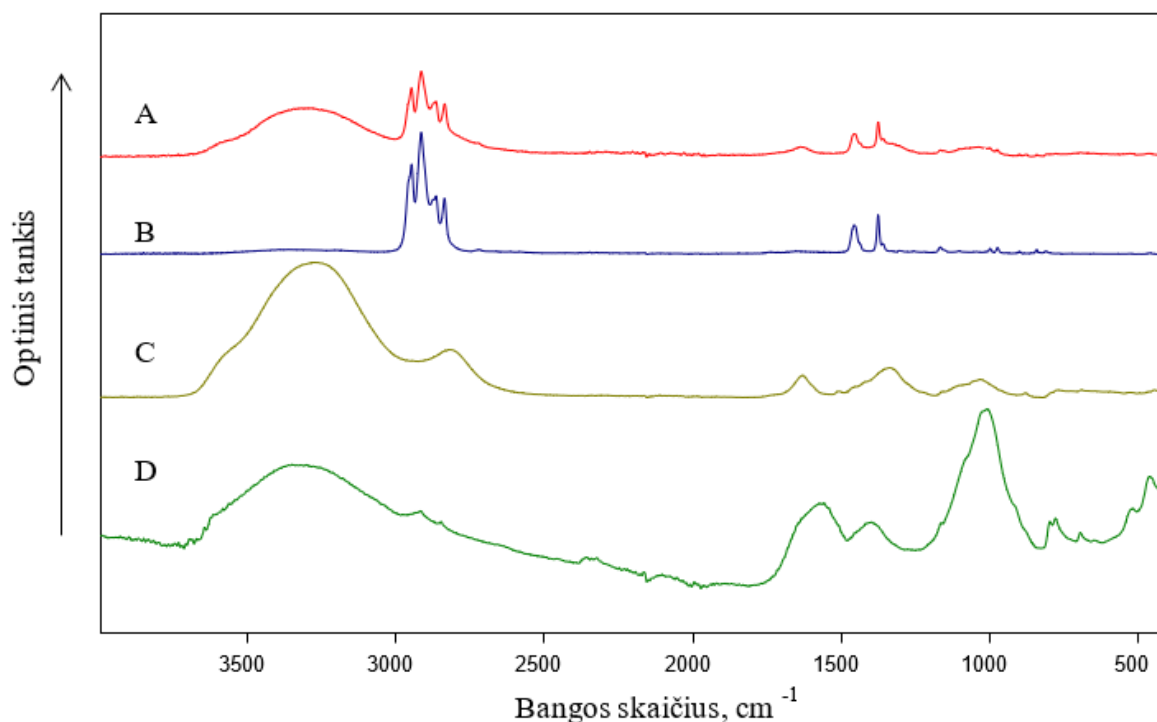
Kitas plastikų nuo žemės atskyrimo tyrimo žingsnis buvo ištirti, kaip mikroplastiko ir žemės bandiniai reaguoja su vandenilio peroksidu. Po žemės su plastikų bandinių paveikimo sočiu NaCl tirpalu, tirpalas buvo nusiurbtas ir trys iš bandinių, kuriuose plastiko dalelės iškilo paviršium (PP, HDPE ir PET) užpilti 30 % vandenilio peroksidu, tada centrifuguojami 5 min. 12000 aps. per min. ir paliekami nusistovėti iki 10 min. Tada buvo nusiurbiamas supernatantas, bandinys vėl užpilamas vandenilio peroksidu – procedūra pakartota iš viso 4 kartus, kad būtų pašalinta kuo daugiau organinių medžiagų. Bandinių, paveiktų vandenilio peroksidu, FTIR ATR spektrai atvaizduoti 8 – 10 pav.

8 pav. pavaizduoti PP plastiko bandinio spektrai po 4 praskalavimų 30 % vandenilio peroksidu (registruotas plastiko mikrodalelės, atskirtos iš bandinio, spektras) ir palyginimui pridėti ir nepaveiktų plastiko dalelių spektrai. Matyti, kad PP spektras (8 pav. A) nuo poveikio  $\text{H}_2\text{O}_2$  beveik nepakito, tik šiek tiek sumažėjo žemesnių dažnių srityje esančių juostų intensyvumai (ties  $808\text{ cm}^{-1}$  esanti juosta atitinka valentinius C-C,  $840\text{ cm}^{-1}$  juosta atitinka deformacinį C-H virpesį [38]). Tad 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  PP plastiko neardo arba paveikia nežymiai.

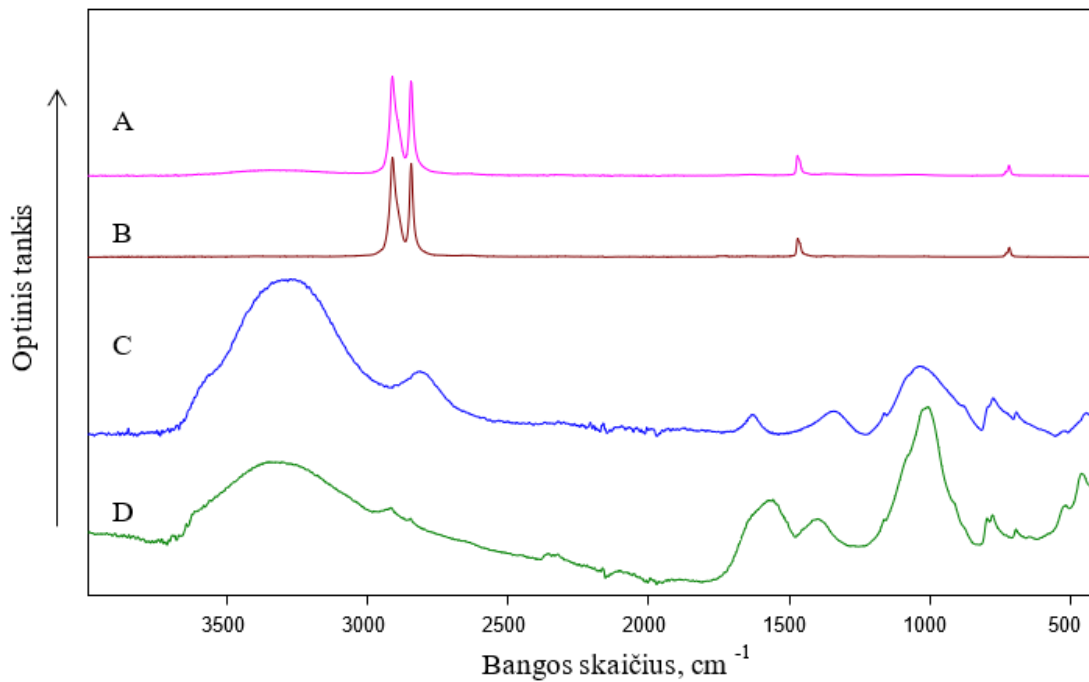
Po ęsdinimo peroksidu iš bandinio paimto žemės gabalėlio spektre (8 pav. C, D) matomi kur kas didesni pasikeitimai – stipriai sumažėjo smėlio spektrines juostas atitinkančių juostų intensyvumai ( $1050\text{ cm}^{-1}$  – valentinis Si-O virpesys,  $796\text{ cm}^{-1}$ ,  $777\text{ cm}^{-1}$  atitinka valentinius simetrinius Si-O virpesius,  $694\text{ cm}^{-1}$  – Si-O valentinį,  $517\text{ cm}^{-1}$  – asimetrinį deformacinį Si-O-Al,  $458\text{ cm}^{-1}$  – asimetrinį deformacinį Si-O-Si virpesius [39]). Kadangi smėlis su  $\text{H}_2\text{O}_2$  nereaguoja, juostų pakitimai šioje srityje atsirado dėl skirtingų bandinio dalių patekimo ant spektrometro kristalo. Plačių juostų, esančių  $1650 - 1350\text{ cm}^{-1}$  srityje ir priskiriamų organinėms medžiagoms, intensyvumai po ęsdinimo sumažėjo (plati  $1650 - 1500\text{ cm}^{-1}$  juosta susideda iš valentinius karbonilo,  $-\text{C}=\text{C}-$  ir  $-\text{C}=\text{O}$  virpesius bei deformacinį  $-\text{NH}_2$  virpesį atitinkančių juostų,  $1420 - 1350\text{ cm}^{-1}$  juosta gali būti priskiriama deformaciniam valentiniam O-H virpesiui [40]). Tad šiuo atveju organinės medžiagos buvo paveiktos, tačiau ne visos – norint jas efektyviau panaikinti reikia didesnio vandenilio peroksido kiekio.

Kitame bandinyje kartu su dirvožemiu vandenilio peroksidu buvo paveiktas HDPE mikroplastikas. Spekttras pavaizduotas 9 pav. Jame matoma, kad plastiko spektrai prieš ir po poveikio vandenilio peroksidu yra vienodi, o žemės spektrai, kaip ir prieš tai buvusiam pavyzdyje, skiriasi.

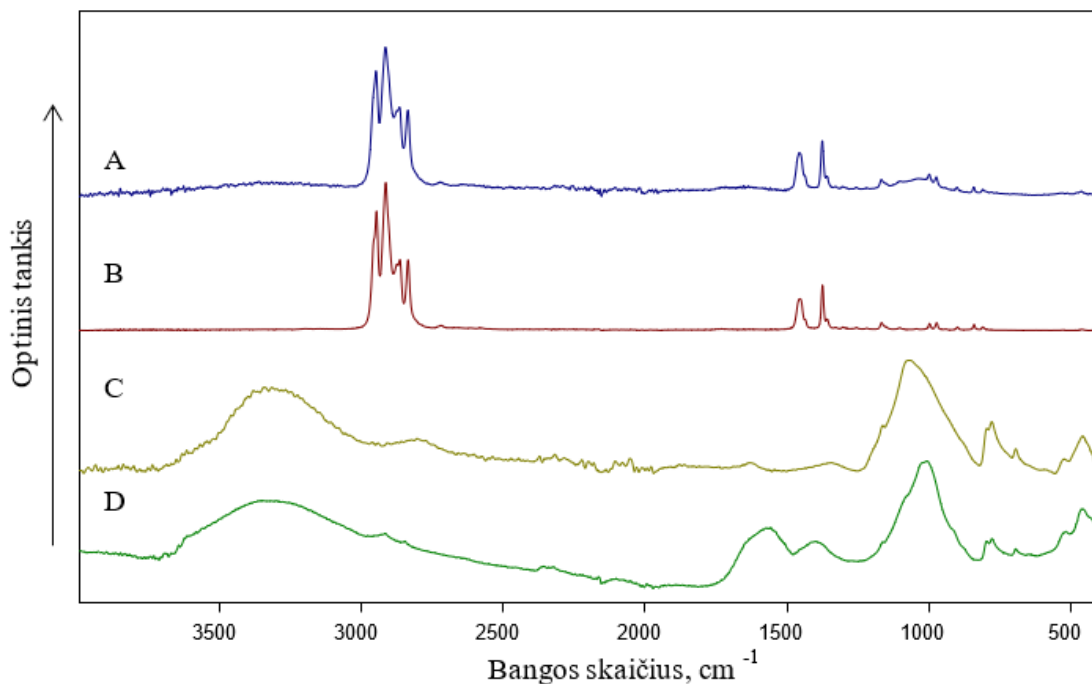
10 pav. pavaizduoti spektrai su trečiuoju bandiniu, kuriame įmaišytos PET mikropastiko dalelės. Rezultatai panašūs kaip ir PP bei HDPE spektruose.



8 pav. PP plastiko su žeme bandinio FTIR ATR spektrai po 4 praskalavimų 30 % vandenilio peroksidu. A – PP paveiktas  $\text{H}_2\text{O}_2$ , B – nepaveiktas PP, C – gėlyno žemė paveikta  $\text{H}_2\text{O}_2$ , D – nepaveikta gėlyno žemė. Skyra –  $4\text{ cm}^{-1}$ , vidurkinamų spektrų skaičius – 64. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.



9 pav. HDPE plastiko su žeme bandinio FTIR ATR spektrai po 4 praskalavimų 30 % vandenilio peroksidu. A – HDPE paveiktas  $H_2O_2$ , B – nepaveiktas HDPE, C – gėlyno žemė paveikta  $H_2O_2$ , D – nepaveikta gėlyno žemė. Skyra –  $4\text{ cm}^{-1}$ , vidurkinamų spektrų skaičius – 64. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.



10 pav. PET plastiko su žeme bandinio FTIR ATR spektrai po 4 praskalavimų 30 % vandenilio peroksidu. A – PET paveiktas  $H_2O_2$ , B – nepaveiktas PET, C – gėlyno žemė paveikta  $H_2O_2$ , D – nepaveikta gėlyno žemė. Skyra –  $4\text{ cm}^{-1}$ , vidurkinamų spektrų skaičius – 64. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.

Atlikus aukščiau pateiktų spektrų analizę galima teigti, jog vandenilio peroksidas yra tinkama priemonė organinėms medžiagoms nuo plastiko dalelių pašalinti. Atlikus bandymus, tirtos plastiko dalelės nebuvo paveiktos, tačiau organinėms medžiagoms priskiriamų juostų intensyvumai po ėsdinimo sumažėdavo ar jos visai išnykdavo. Tereikia atkreipti dėmesį į dirvožemio kiekį ir sudėtį – skirtingoms medžiagoms gali prireikti skirtingo kiekio vandenilio peroksido tam, kad būtų išėsdintos visos organinės medžiagos.

### 6.2.3 Mikroplastiko nuo dirvožemio atskyrimas sujungus atskyrimą sočiu druskos tirpalu ir ėsdinimą 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tirpalu (dirbtinis bandinys)

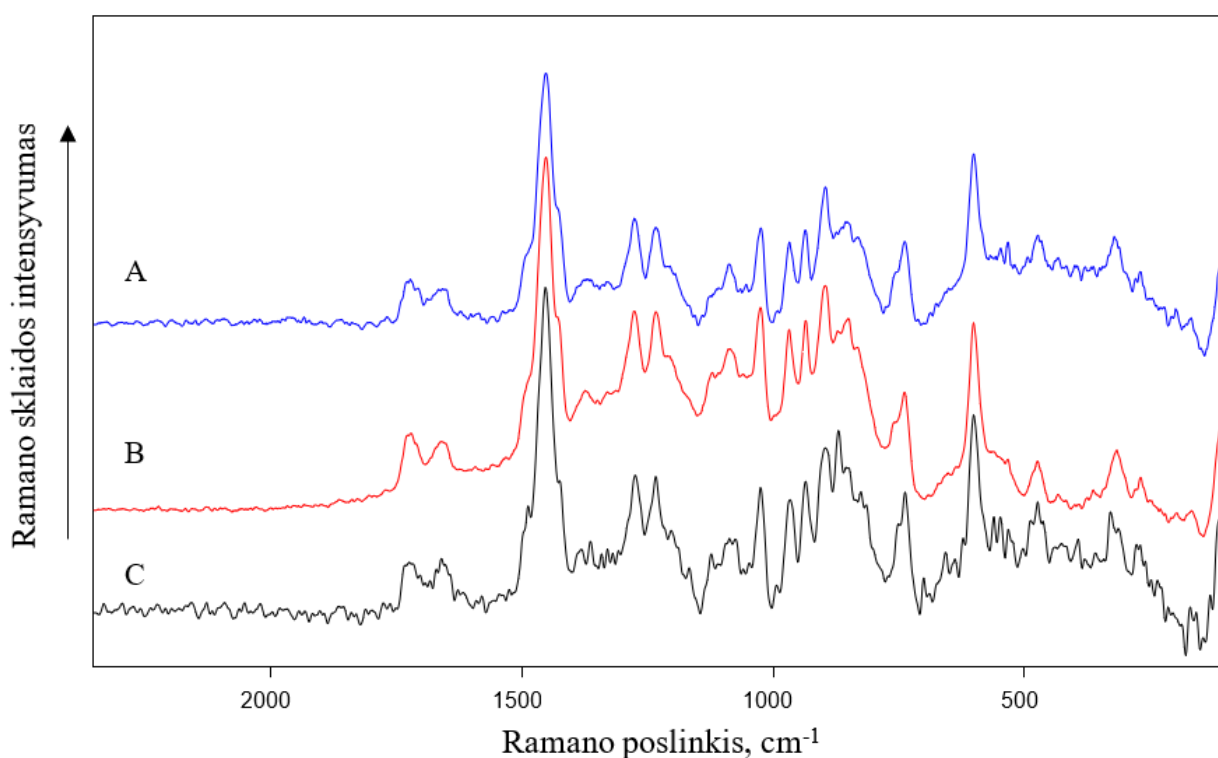
Įvertinus NaCl bei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> poveikį mikroplastiko bandiniams, metodika buvo pritaikyta smulkesnėms mikroplastiko dalelėms, naudojant abiejų druskų tirpalus (KBr ir NaCl). Paruošti du dirvožemio sumaišyto su mikroplastiku bandinių rinkiniai, vieną rinkinį sudarė žemė sumaišyta su smulkintais dantų šepetėlio šereliais (nailonas), kontaktiniais lęšiais (silikono hidrogelis) ir su 5-tos grupės (polipropilenas) plastiko mikrodalelėmis. Siekiant bandiniuose nuo dirvožemio atskirti kuo daugiau mikroplastiko dalelių, vienas rinkinys buvo užpiltas sočiu NaCl, o kitas sočiu KBr druskų tirpalais, abu rinkiniai centrifuguojami 10 min. 9000 aps./min greičiu ir palikti nusistovėti. Nusistovėjus bandiniams, daugelis bandinyje buvusių mikroplastiko dalelių iškilo paviršium ar prilipo prie mėgintuvėlio sienelių, o didžioji dalis dirvožemio nusėdo ant mėgintuvėlio dugno. Tuomet kiekvieno bandinio supernatantas buvo pilamas per 90 mm diametro ir 5 – 13 μm porų dydžio „Fischerbrand“ popierinį filtrą, bandiniai paliekami nusistovėti ir palaukiama, kol popieriniai filtrai nudžius.

Tarp ant filtrų nusėdusių dalelių buvo ne tik mikroplastiko, tačiau ir dirvožemio organinių medžiagų dalelių, kurios buvo lengvesnės už kitas ir nenusėdo ant mėgintuvėlio apačios. Tam, kad mikroplastiko dalelės būtų dar geriau išvalytos nuo organinių medžiagų, ant filtrų likusios dalelės buvo supiltos į mėgintuvėlius, užpiltos 20 ml 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tirpalu bei paliekamos bent parai laiko. Vėliau šis bandinys vėl praleidžiamas per popierinį filtrą ir paliekamas išdžiūti. Deja, visų į bandinius įmaišytų mikroplastiko dalelių atskirti nepavyko, tačiau jų buvo pakankamai, norint identifikuoti, kad bandinyje yra mikroplastiko.

Toliau buvo registruojami po antrojo filtravimo ant filtro likusių dalelių spektrai. Šiuose bandiniuose mikroplastiko gabalėliai buvo smulkesni nei ankstesniame skyriuje aptartuose bandiniuose ir kai kurie dėl savo skaidrumo sunkiai pastebimi plika akimi. Norint registruoti FTIR ATR spektrus, svarbu, kad ant spektrometro kristalo patektų būtent tos dalelės, kurių sudėtį norima identifikuoti, o dėl šiuo atveju turimų bandinių dydžio tai užtikrinti gana sunku. Be to, prieš registruojant spektrus FTIR ATR spektrometru reikia užtikrinti gerą bandinio sąlytį su kristalu – prispausti vieną prie kito, o tai gali suskaldyti trapesnes bandinio daleles (pavyzdžiui

išdžiūvusio silikono hidrogelio daleles). Tad nuspręsta pritaikyti kitą virpesinės spektrometrijos metodą - Ramano sklaidos spektroskopiją, kartu su mikroskopu, naudojant 785 nm lazerį. Tokiu būdu galima lengviau sufokusuoti lazerio spinduliuotę į bandinį, kadangi galima stebėti išdintą vaizdą per mikroskopą.

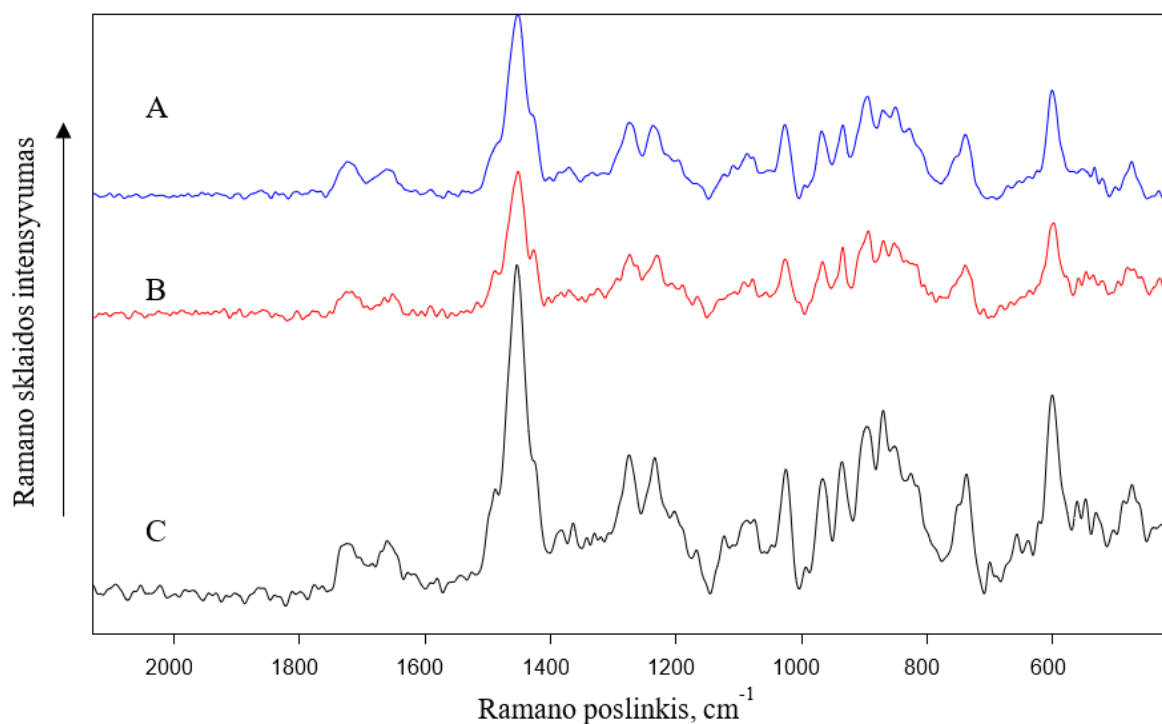
Po antrojo filtravimo ant filtro likusių dalelių spektrai registruojami siekiant patikrinti, ar įmanoma aptikti mikroplastiko daleles žemės bandiniuose ir identifikuoti plastiko rūšį. Kadangi šiuo atveju plastiko rūšis žinoma iš anksto, tokiam tikslui pasiekti belieka palyginti iš bandinių atskirtų dalelių spektrus su žinomo plastiko spektrais. Spektrai registruojami žadinant 785 nm bangos ilgio lazeriu, vidurkinamų spektrų skaičius nuo 100 iki 300 (priklausomai nuo gaunamo spektro signalo ir triukšmo santykio), lazerio spinduliuotės galia – 17,8 mW.



11 pav. A, B – skirtingų bandinio su silikono hidrogelio gabalėliais dalelių spektrai (kur ruošiant bandinį buvo naudotas KBr druskos tirpalas), C – silikono hidrogelio Ramano sklaidos spektrai. 785 nm, 17,8 mW, 100 v.s. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.

11 pav. pavaizduoti trys spektrai – dalelių iš bandinio, kuris buvo ruošiamas užpilant silikono hidrogelio daleles sočiuoju kalio bromido tirpalu (A ir B) spektrai bei silikono hidrogelio spektras (C). Paruošus šį bandinį plika akimi mikroplastiko dalelių dėl jų skaidrumo buvo neįmanoma pastebėti, o žiūrint per mikroskopą buvo sunku atskirti, kur silikono hidrogelio dalelės, o kur susikristalizavusios druskos gabalėliai. Tačiau po bandinių paruošimo gautų dalelių spektre aiškiai matomos silikono hidrogelio spektrinės juostos. Tai parodo, kad aukščiau aprašytas dirvožemio ir plastiko dalelių atskyrimo metodas šiuo atveju buvo veiksmingas.

Taip pat buvo užregistruoti ir bandinio su silikono hidrogeliu, ruošto užpilant jį natrio chlorido tirpalu, dalelių spektrai, jie pavaizduoti 12 pav. Rezultatai nuo prieš tai buvusio atvejo nesiskyrė – pavyko aptikti dalelių, kurių spektrinės juostos sutapo su silikono hidrogelio spektru. Tai parodo, kad pavyko bandinį apdoroti taip, kad spektrometru būtų galima užfiksuoti mikroplastiko dalelių spektrą ir atpažinti plastiko rūšį.

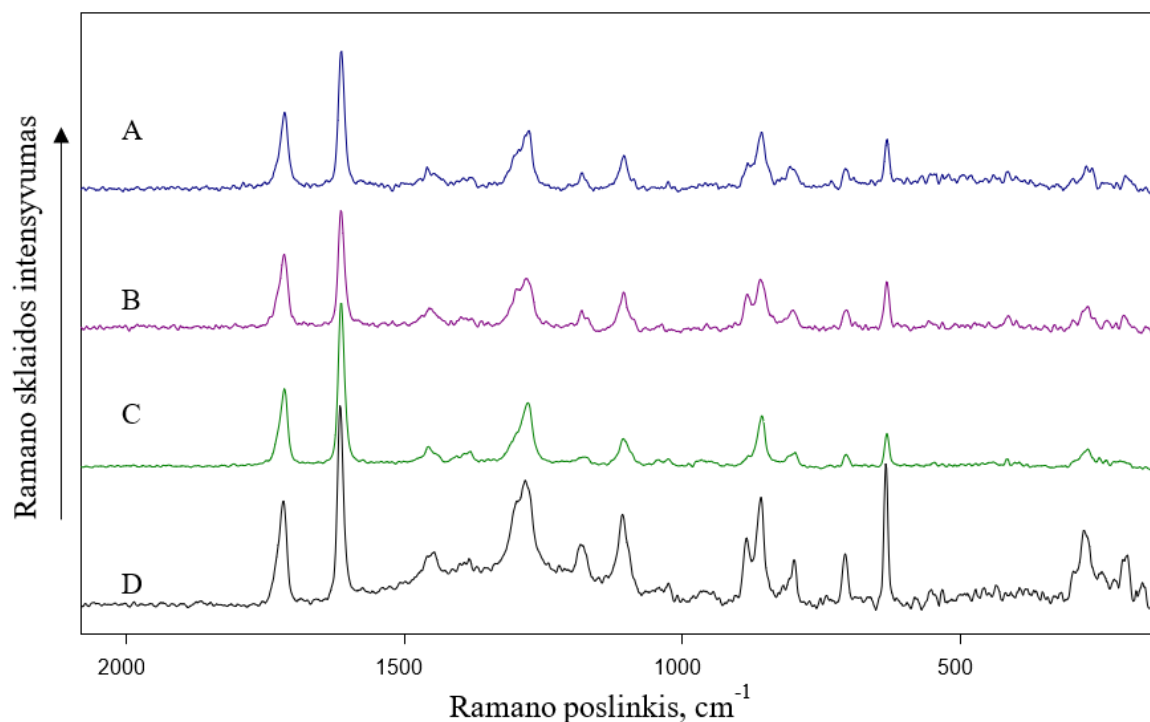


12 pav. Ramano sklaidos spektrai: A, B – skirtingų bandinio su silikono hidrogeliu dalelių (kai ruošiant bandinį naudotas NaCl druskos tirpalas), C – silikono hidrogelio. Visiems spektromams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.

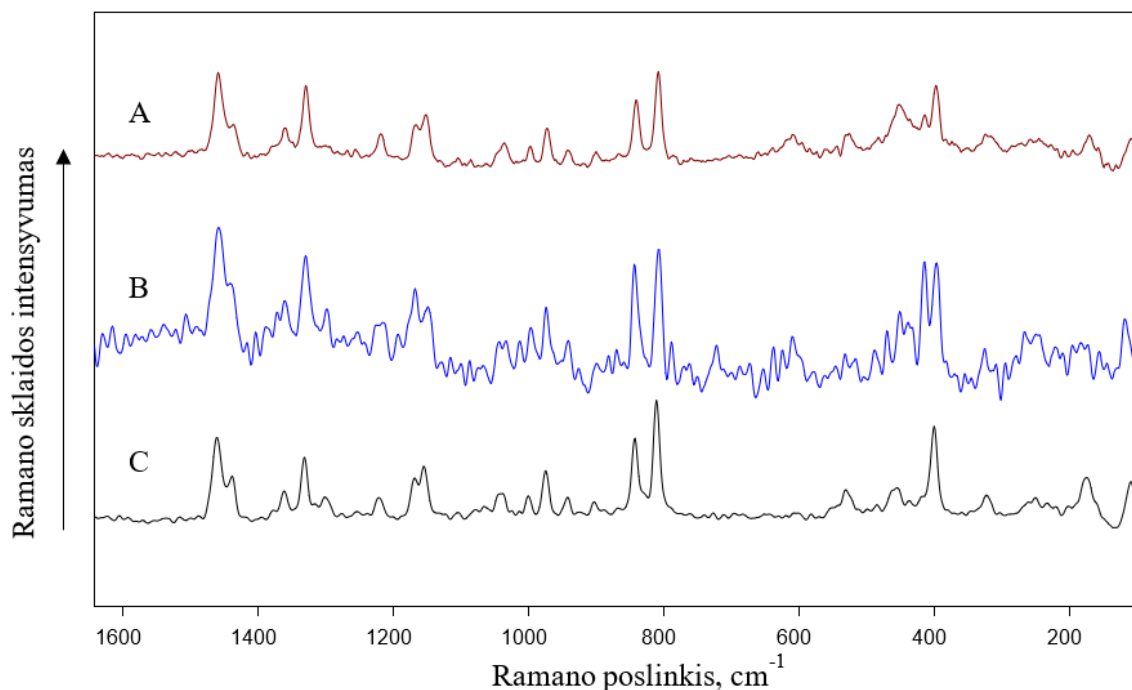
Tokie patys veiksmai atlikti ir panašūs rezultatai gauti ir su polipropileno bei nailono turinčiais dirvožemio bandiniais – visuose juose pavyko atskirti mikroplastiko daleles, nepriklausomai nuo to, ar bandiniai buvo užpilti NaCl, ar KBr tirpalu. Šių bandinių spektrai pavaizduoti 13 – 14 pav.

Atlikus šią tyrimo dalį pastebėta, kad nuo dirvožemio atskirtų dalelių kiekis nepriklausė nuo to, kuriuo iš dviejų pasirinktų druskos tirpalų bandiniai buvo veikiami, o vandenilio peroksido tirpalas efektyviai pašalino didžiąją dalį organinių medžiagų. Nors ir nepavyko atskirti visų į bandinius sudėtų mikroplastiko dalelių, tačiau jų buvo pakankamai, kad būtų galima užregistruoti spektrus ir nustatyti mikroplastiko rūšį. Todėl toliau šis metodas buvo pritaikytas realiems bandiniams, kuriuose esantis mikroplastiko kiekis ir rūšis buvo nežinomi.





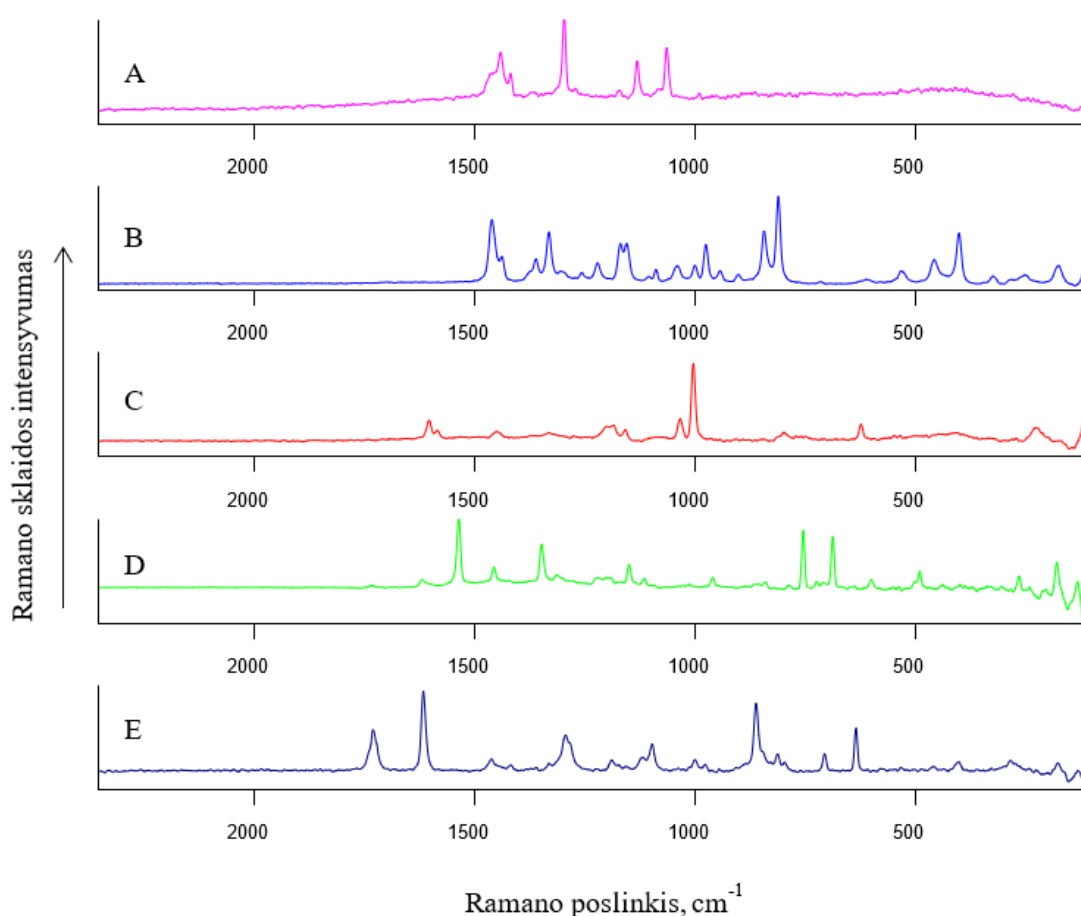
13 pav. Ramano sklaidos spektrai: A – žemės bandinio su nailonu po bandinio paruošimo spektras (kai ruošiant bandinį buvo naudotas KBr druskos tirpalas), B, C – skirtingų bandinio su nailonu dalelių spektrai (kai ruošiant bandinį buvo naudotas NaCl druskos tirpalas), D – nailono spektrai. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.



14 pav. Ramano sklaidos spektrai: A – žemės bandinio su polipropilenu po bandinio paruošimo (kai ruošiant bandinį buvo naudotas KBr druskos tirpalas), B – bandinio su polipropilenu dalelių (kai ruošiant bandinį buvo naudotas NaCl druskos tirpalas), C – polipropileno spektrai. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.

#### 6.2.4 Mikroplastiko nuo dirvožemio atskyrimas sujungus atskyrimą sočiu druskos tirpalu ir ėsdinimą 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tirpalu (realūs bandiniai)

Realūs bandiniai buvo paimti iš vietovės, kurioje stovėjo dabar jau nugriauti garažai, tad galima nuspėti, kad ten galimai yra mikroplastiko dalelių – žemių paimta iš 8 skirtingų vietų, bandiniai sužymėti G raide ir atitinkamu skaičiumi (G1 – G8). Tam, kad būtų paprasčiau analizuoti realių bandinių spektrus ir identifikuoti juose esančias medžiagas, prieš tai buvo užregistruoti keletu pagrindinių plastiko rūšių Ramano sklaidos spektrai – mažo tankio polietileno, polipropileno, polistireno, polietileno tereftalato ir 7 grupės plastiko. Šie spektrai pavaizduoti 15 pav.

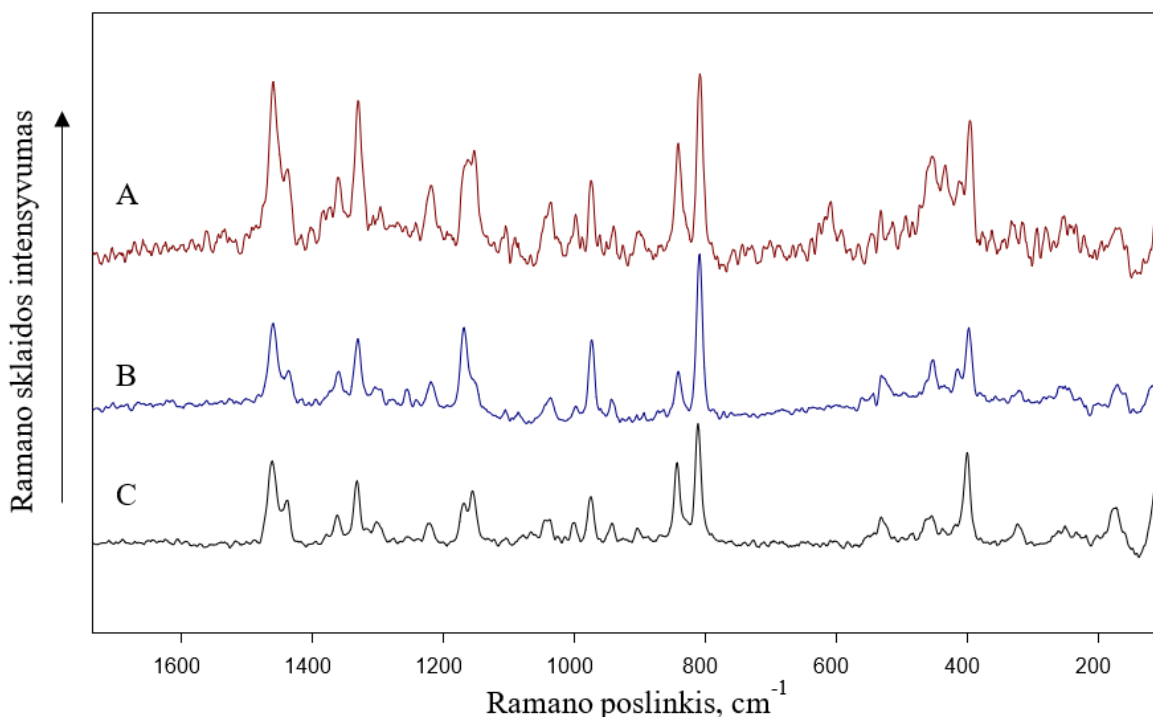


15 pav. Skirtingų plastiko rūšių Ramano sklaidos spektrai: A – LDPE, B – PP, C – PS, D – 7 grupė, E – PET. 17,8 mW, 200 v.s. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.

Bandiniai buvo ruošiami tokiu pačiu principu kaip ir aprašyta prieš tai buvusiam skyriuje – paimta po 10 g kiekvieno iš 8 garažo bandinių, jie užpilti po 20 ml sotaus KBr tirpalo, centrifuguojami 10 min 9000 aps./min greičiu ir paliekami nusistovėti. Vėliau kiekvieno bandinio supernatantas filtruojamas, ant filtro likusios dalelės užpilamos nuo 10 iki 20 ml 30 %

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (priklausoma nuo likusių organinių dalelių kiekio), įvykus reakcijai bandinių supernatantas vėl filtruojamas ir ant filtro likusios dalelės išdžiovinamos. Tuomet registruojami jų Ramano sklaidos spektrai – žadinama 785 nm bangos ilgio lazeriu, vidurkinamų spektrų skaičius pasirinktas nuo 100 iki 300 (priklausomai nuo gaunamo spektro signalo ir triukšmo santykio), o lazerio spinduliuotės galia – 17,8 mW. Iš 8 garažo bandinių viename – G2 – bandinyje jau po pirmojo filtravimo ant filtro neliko dalelių, todėl tolimesnis ėsdinimas vandenilio peroksidu ir spektro registravimas jam vykdomas nebuvo. Po filtravimo rastų dalelių dydis varijavo, jų didžiausio matmens dydis kito 0,2 – 0,7 mm tarpe.

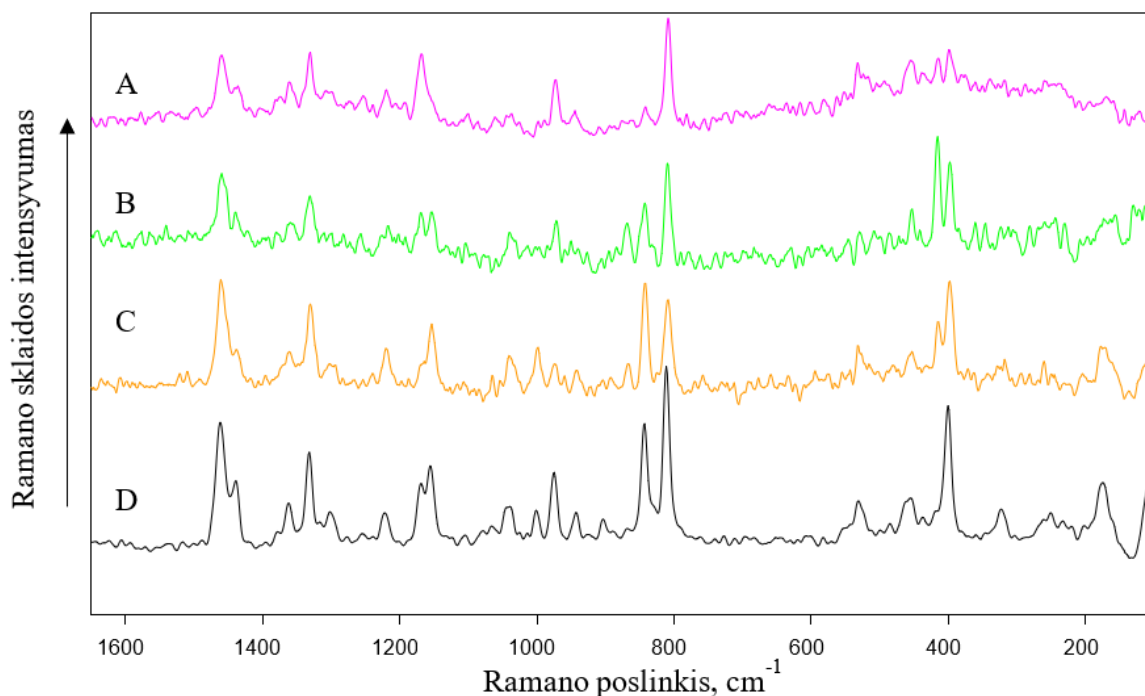
16 pav. esančiuose spektruose pavaizduoti atskirtų G1 bandinio dalelių (A, B) ir polipropileno Ramano sklaidos spektrai. Kaip galima pastebėti, visuose spektruose sutampa visos intensyviausios spektrinės juostos, o tai rodo, kad G1 bandinyje buvo aptiktos 5 grupės plastiko mikrodalelės.



16 pav. Ramano sklaidos spektrai: A, B – skirtingų dalelių (po bandinio paruošimo) iš G1 bandinio spektrai, C – polipropileno (PP) spektrai. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.

Polipropilenas atpažįstamas iš keleto pagrindinių spektrinių juostų, stebimų 17 pav.: 808 cm<sup>-1</sup> juosta, atitinkanti C – C valentinį virpesį, juostos ties 840 cm<sup>-1</sup> ir 974 cm<sup>-1</sup>, atitinkančios CH<sub>3</sub> švytuoklinį virpesį (angl. *rocking*), 1152 cm<sup>-1</sup>, 1167 cm<sup>-1</sup> – stebimos dėl valentinių C – C virpesių. Taip pat spektre matoma CH<sub>2</sub> sukamąjį (angl. *twisting*) virpesį atitinkanti juosta ties 1329 cm<sup>-1</sup>, CH<sub>2</sub> vėduoklinį (angl. *wagging*) virpesį atitinkanti 1359 cm<sup>-1</sup> juosta, CH<sub>2</sub> deformacinį virpesį atitinkančios ties 1436 cm<sup>-1</sup> ir 1459 cm<sup>-1</sup> esančios spektrinės juostos [41].

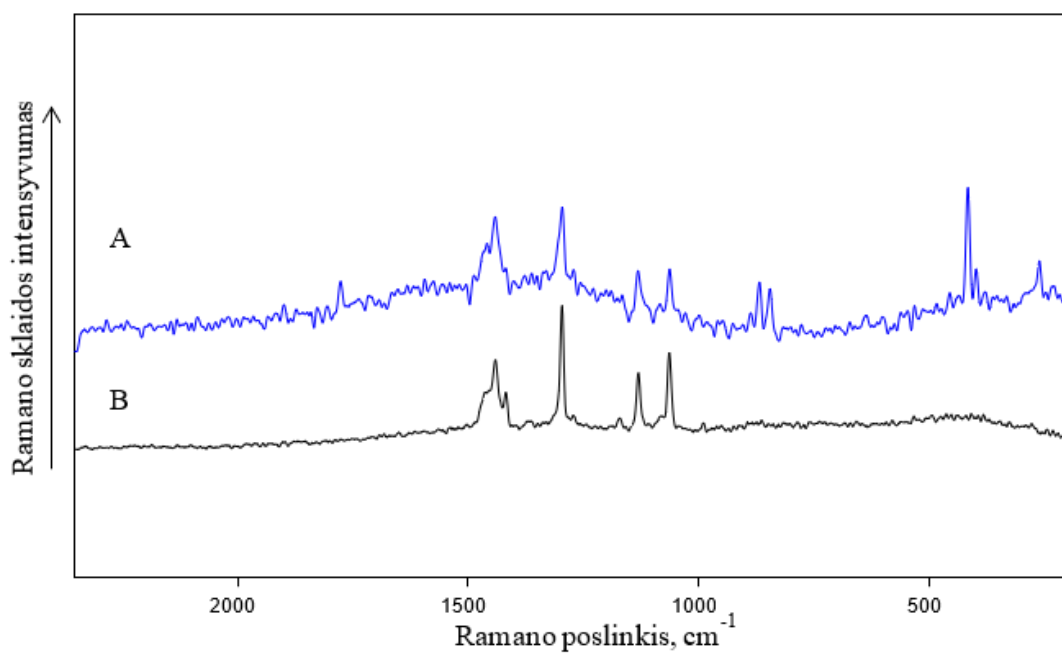
Kaip jau minėta anksčiau, G2 bandinyje po filtravimo ant filtro dalelių neliko, todėl šis bandinys nebuvo toliau tyrinėjamas. Toliau pateikti spektrai (17 pav.) – tai G3 bandinio tyrimo rezultatai. Jie labai panašūs į G1 bandinio rezultatus, kadangi čia taip pat aptikta 5 grupės plastiko polipropileno dalelių, stebimos jam būdingos aukščiau išvardintos spektrinės juostos.



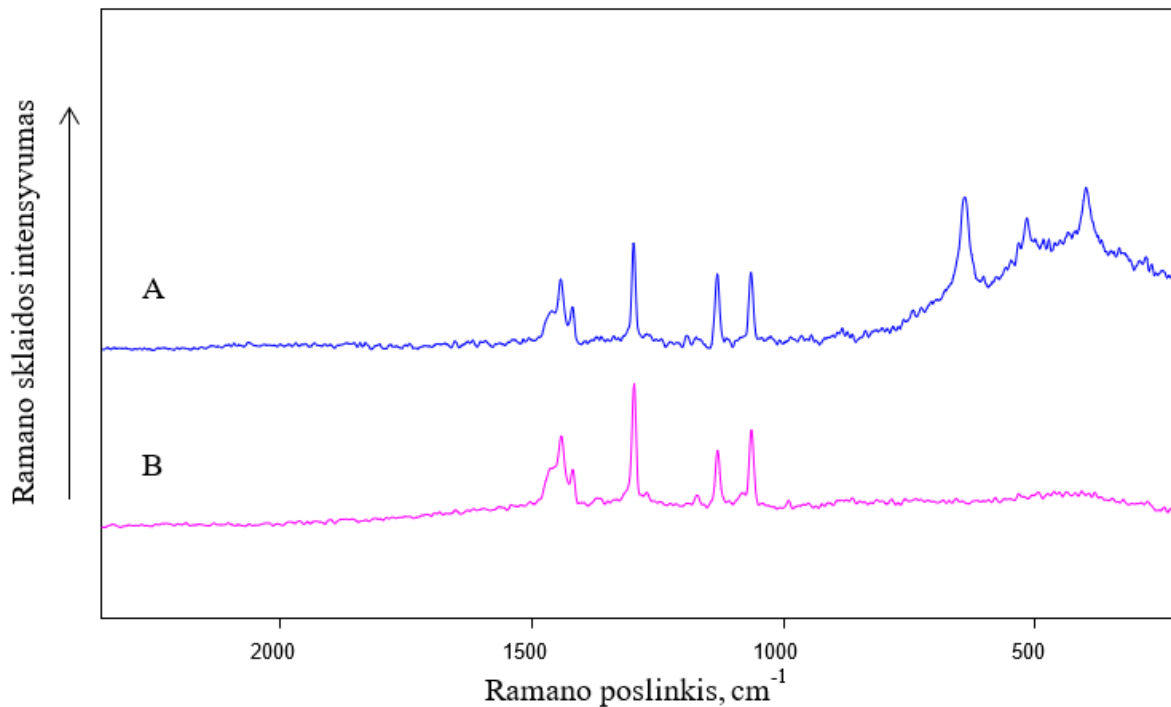
17 pav. Ramano sklaidos spektrai: A, B, C – skirtingų dalelių (po bandinio paruošimo) iš G3 bandinio spektrai, C – polipropileno (PP) spektrai. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.

Kitas bandinys – G4, jo spektrai atvaizduoti 18 pav. Šiame spektre matomos kelios intensyvios juostos, atitinkančios polietileno spektrines juostas. Plati triguba tarp 1482 – 1418  $\text{cm}^{-1}$  esanti juosta atitinka  $\text{CH}_2$  deformacinį virpesį, juosta ties 1298  $\text{cm}^{-1}$  atitinka  $\text{CH}_2$  sukamąjį judesį, o juostos ties 1130  $\text{cm}^{-1}$  ir 1064  $\text{cm}^{-1}$  atsiranda dėl valentinio C – C virpesio [42]. Juostos esančios mažesnių bangos skaičių pusėje leidžia spręsti, kad bandinys buvo aplipęs priemaišomis, tačiau vis tiek pavyko užfiksuoti plastikui būdingas juostas.

Panaši situacija stebima ir lyginant G5 bandinio ir polietileno spektrus (19 pav.) – bandinio spektre stebimos visos polietilenui būdingos spektrinės juostos, tačiau matoma, kad bandinyje būta priemaišų, kurių juostos stebimos 700 – 400  $\text{cm}^{-1}$  srityje.

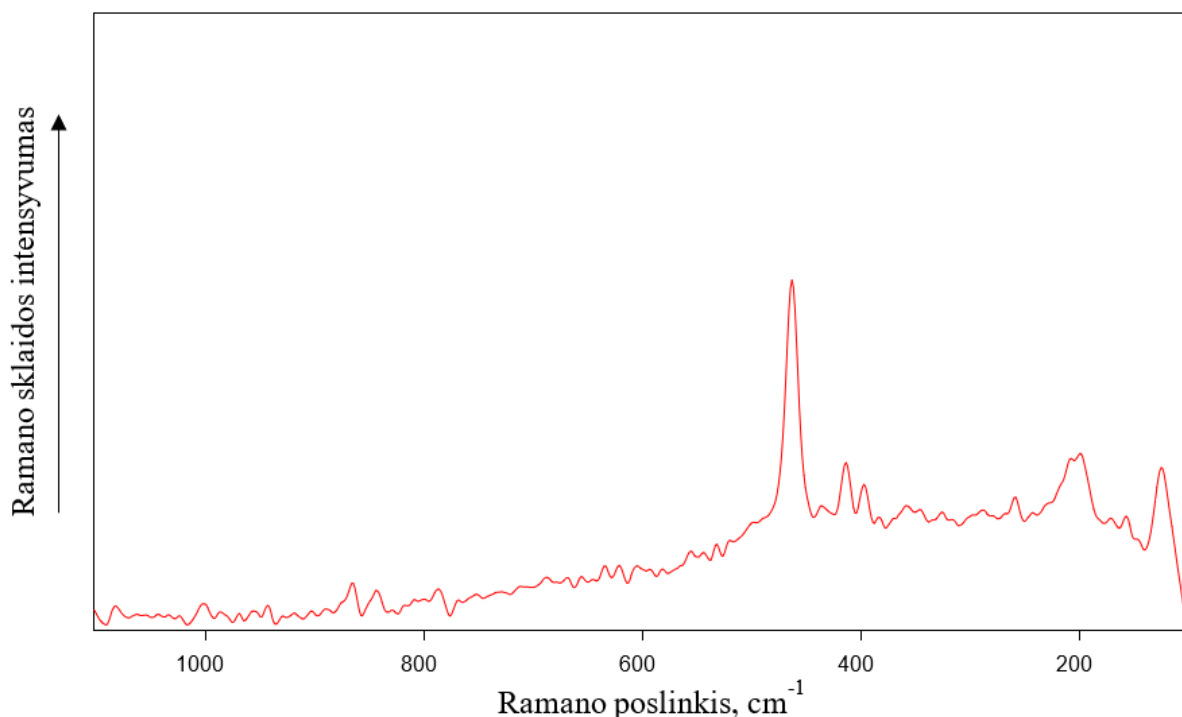


18 pav. Ramano sklaidos spektrai: A - po G4 bandinio paruošimo gautos dalelės, B – polietileno (PE) spektrai. Visiems spektrams at-likta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.



19 pav. Ramano sklaidos spektrai: A - po G5 bandinio paruošimo gautos dalelės, B – polietileno (PE) spektrai. Visiems spektrams atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.

Iš likusiųjų trijų G6 – G8 bandinių, dalelių buvo rasta tik G7. G6 ir G8 bandiniuose po ęsdinimo vandenilio peroksidu dalelių nebeliko, reiškia, visos prieš tai buvo dalelės – organinės. Po G7 bandinio paruošimo, ant filtro liko dalelių, tačiau užregistravus jų spektrus paaiškėjo, kad bandinyje plastiko nerasta. 20 pav. stebimas spektras, kur intensyviausia juosta yra ties  $470\text{ cm}^{-1}$  – sutampa su kvarco spektre esančia juosta, atitinkančia Si - O deformacinę virpesį. Mažiau intensyvios juostos ties  $398\text{ cm}^{-1}$  ir  $205\text{ cm}^{-1}$  taip pat atitinka kvarcui būdingas spektrines juostas [43].



20 pav. Po G7 bandinio paruošimo likusios dalelės Ramano sklaidos spektras. Visiems spektroms atlikta bazinės linijos korekcija, spektrai paslinkti Y ašies kryptimi.

Kaip minėta ankstesniuose skyriuose, tyrimuose yra aprašyta įvairių dirvožemio nuo plastiko atskyrimo būdų, tačiau nėra patvirtintos standartizuotos metodikos. Todėl norint standartizuoti vieną būdą dirvožemio bandiniams apdoroti, svarbu, kad metodas būtų nebrangus, paprastas, nereikalaujantis daug žmogiškų išteklių. Apibendrinant šį tyrimą, mikroplastiko dalelių atskyrimo nuo dirvožemio metodai užpilant bandinius druskos tirpalu ir juo nufiltravus ęsdinant organines medžiagas 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , yra veiksmingi. Tai patvirtina ir tai, kad dirbtinai sukurtuose bandiniuose nuo dirvožemio pavyko išvalyti plastiko mikrodalelės, ir tai, kad realiuose bandiniuose buvo surastos bei Ramano sklaidos spektroskopijos metodu identifikuotos plastiko mikrodalelės. Tačiau visuomet verta tobulinti jau atliktus bandymus – vienas iš didžiausių šio metodo trūkumų yra tai, kad naudoti sotūs KBr ir NaCl tirpalai neiškelia kai kurių mikroplastiko rūšių dalelių į paviršių, todėl verta tyrimus pakartoti ir su kitų druskų tirpalais,

kurių tankis yra didesnis nei šiame tyrime naudotų. Taip pat tęsiant tyrimus reikėtų pasitelkti didesnę realių bandinių imtį.

## 7. Svarbiausi rezultatai ir išvados

1. Dirvožemio ir mikroplastiko dalelių atskyrimas naudojant sotų NaCl tirpalą yra veiksmingas atskiriant HDPE, LDPE, PS, PP mikrodaleles, dalinai veiksmingas akrilo pluošto ir 7 grupės plastikų mikrodalelėms atskirti ir neveiksmingas, norint atskirti PET ir PVC mikroplastiko daleles.

2. Dirvožemio ir mikroplastiko dalelių atskyrimas ėsdinant bandinius 30 % vandenilio peroksidu yra veiksmingas, ardo organines medžiagas, kurios gali būti pašalintos iš bandinio tinkamai parinkus vandenilio peroksido kiekį.

3. Atskiriant dirvožemio ir mikroplastiko daleles naudojant NaCl tirpalą bei 30 % vandenilio peroksidą, plastikai nėra paveikiami, FTIR ATR spektruose jų degradacija nestebima.

4. Užpylus dirbtinius mikroplastiko su dirvožemiu bandinius sočiais NaCl ir KBr tirpalais bei ėsdinant bandinį 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tirpalu, pavyko atskirti mikroplastiko daleles nuo žemės masės, o užregistruoti jų Ramano sklaidos spektrai atitiko prieš bandiniuose naudotų plastikų spektrines juostas. Tai parodė, kad tiriamas atskyrimo metodas veiksmingas.

5. Taikant žemės ir mikroplastiko atskyrimo metodus užpilant aštuonis realius bandinius sočiais NaCl ir KBr tirpalais bei ėsdinant juos 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tirpalu, penkiuose buvo atskirtos dalelės. Užregistravus Ramano sklaidos spektrus paaiškėjo, kad keturiuose bandiniuose yra polipropileno ir polietileno mikrodalelių. Tai rodo, kad šis atskyrimo metodas veiksmingas siekiant surasti ir identifikuoti mikroplastiko daleles realiuose bandiniuose.



## Summary

Morta Stadulytė

Detection and identification of microplastics in soil by the means of vibrational spectroscopy

Microplastic pollution is one of the main problems in our environment nowadays. This problem grows together with high demand of plastic products in our society. Microplastics are found everywhere – in animals' stomach, in our food, in oceans and in soils. Some sources claim that microplastics are found in mothers' milk as well. It is important to investigate and find out how microplastic spreads throughout our world, but it is also crucial to be able to detect these microparticles and determine the type of plastic they are made of. There is a standard procedure of detecting and identifying micro particles that are found in water, but there is no standardized process to detect and identify microplastics in soil. **The main purpose of this paper was** to test methods of separating microplastics from soil using salt solutions and hydrogen peroxide and to evaluate how useful vibrational spectroscopy is for microplastic detection in soil.

### **The main tasks were:**

1. To separate microplastic particles from soil using saturated NaCl and KBr solutions and to determine how those solutions affect soil and plastic;
2. To test microplastic and soil separation method using 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution and to determine how this solution affects soil and plastic;
3. After conducting experiments for standardizing method of soil and microplastics separation, determine if it is possible to identify the class of microplastic particle vs found in real samples.

Separation of microplastics from soil using saturated NaCl solution was successful for HDPE, LDPE, PP and PS particles, partially successful for acrylic fiber and group 7 plastic particles, separation failed for PVC and PET particles. Separation using 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution was efficient and proved that the solution breaks down organic matters, which can be removed from sample after selecting right amount of hydrogen peroxide. While using those two separation methods, degradation of microplastics was not visible.

Artificial soil and microplastic samples as well as real samples were prepared using mentioned methods. The type of plastic was identified after measuring Raman spectra of retrieved particles. In four of 8 real samples microplastics were found – polypropylene in two of them and polyethylene in other two. This confirms that separating samples with salt solution,

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution and using Raman spectroscopy is an effective way to detect and identify microplastics in soil.

## Literatūra

- [1] Laura Parker *Fast facts about plastic pollution*, National Geographic puslapyje e-santis straipsnis. Prieiga per internetą: <https://www.nationalgeographic.com/science/article/plastics-facts-infographics-ocean-pollution>
- [2] Silva, A. B., Bastos, A. S., Justino, C. I. L., da Costa, J. P., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. A. P. (2018). *Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review*. *Analytica Chimica Acta*, 1017, 1–19. doi:10.1016/j.aca.2018.02.043
- [3] Defu He, Yongming Luo, Shibo Lu, Mengting Liu, Yang Song, Lili Lei, *Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, Volume 109, 2018, Pages 163-172, ISSN 0165-9936.
- [4] Yiyang Chen, Dishu Wen, Jianchuan Pei, Yufan Fei, Da Ouyang, Haibo Zhang, Yongming Luo, *Identification and quantification of microplastics using Fourier-transform infrared spectroscopy: Current status and future prospects*, Current Opinion in Environmental Science & Health, Volume 18, 2020, psl. 14-19, ISSN 2468-5844.
- [5] Wang, J., Liu, X., Li, Y., Powell, T., Wang, X., Wang, G., & Zhang, P. (2019). *Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review*. *Science of The Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.2
- [6] Matthew Cole, Pennie Lindeque, Claudia Halsband, Tamara S. Galloway, *Microplastics as contaminants in the marine environment: A review*, Marine Pollution Bulletin, Volume 62, Issue 12, 2011, Pages 2588-2597, ISSN 0025-326X,
- [7] Roberto Nisticò, *Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry*, Polymer Testing, Volume 90, 2020, 106707, ISSN 0142-9418.
- [8] Ali Chamas, Hyunjin Moon, Jiajia Zheng, Yang Qiu, Tarnuma Tabassum, Jun Hee Jang, Mahdi Abu-Omar, Susannah L. Scott, and Sangwon Suh *Degradation Rates of Plastics in the Environment* ACS Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 3494–3511.
- [9] S.A. Cruz, M. Zanin *Evaluation and identification of degradative processes in post-consumer recycled high-density polyethylene* Polymer Degradation and Stability 80 (2003) 31–37, ISSN 0141-3910.
- [10] Karel Mulder, Marjolijn Knot *PVC plastic: a history of systems development and entrenchment* Technology in Society 23 (2001) 265–286.
- [11] Emad Yousif, Ali Hasan, *Photostabilization of poly(vinyl chloride) Still on the run*, Journal of Taibah University for Science, Volume 9, Issue 4, 2015, Pages 421-448, ISSN 1658-3655

[12] D.S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A.A. Lappas, E.V. Antonakou, *Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)*, Journal of Hazardous Materials, Volume 149, Issue 3, 2007, Pages 536-542, ISSN 0304-3894

[13] Mannheim V, Simenfalvi Z. *Total Life Cycle of Polypropylene Products: Reducing Environmental Impacts in the Manufacturing Phase*. Polymers (Basel). 2020.

[14] Julia N. Möller, Martin G. J. Löder, and Christian Laforsch *Finding Microplastics in Soils: A Review of Analytical Methods* Environmental Science & Technology 2020 54 (4), 2078-2090.

[15] W. J. Shim, S. H. Hong, and S. Eo *Identification methods in microplastic analysis: a review* Anal. Methods, 2017,9, 1384-1391.

[16] Stefanie Felsing, Christian Kochleus, Sebastian Buchinger, Nicole Brennholt, Friederike Stock, Georg Reifferscheid, *A new approach in separating microplastics from environmental samples based on their electrostatic behavior*, Environmental Pollution, Volume 234, 2018, Pages 20-28, ISSN 0269-7491.

[17] Ellika M. Crichton, Marie Noël, Esther A. Gies and Peter S. Ross *A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments* Anal. Methods, 2017, 9.

[18] Liu, M., Lu, S., Chen, Y., Cao, C., Bigalke, M., He, D. *Analytical Methods for Microplastics in Environments: Current Advances and Challenges*. In: He, D., Luo, Y. (eds) *Microplastics in Terrestrial Environments*. The Handbook of Environmental Chemistry, vol 95. Springer, Cham, (2020).

[19] Jelena Grbic, Brian Nguyen\*, Edie Guo, Jae Bem You, David Sinton, and Chelsea M. Rochman *Magnetic Extraction of Microplastics from Environmental Samples* Environ. Sci. Technol. Lett. 2019, 6, 2, 68–72.

[20] Matthew Cole, Hannah Webb, Pennie K. Lindeque, Elaine S. Fileman, Claudia Halsband & Tamara S. Galloway *Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms* Scientific Reports volume 4, Article number: 4528 (2014).

[21] Freya Radford, Lina M. Zapata-Restrepo, Alice A. Horton, Malcolm D. Hudson, Peter J. Shaw and Ian D. Williams *Developing a systematic method for extraction of microplastics in soils* Anal. Methods, 2021, 13, 1695-1705.

[22]\_Griffiths R, J. de Haseth JA, *Fourier transform infrared spectrometry*, ISBN: 978-0-471-19404-02007.

[23] Diem, Max „Modern Vibrational Spectroscopy and Micro-Spectroscopy (Theory, Instrumentation and Biomedical Applications)“ (2015).

- [24] V. Šablinskas, J. Čeponkus, „Modernioji molekulių virpesinė spektrometrija“, Vilnius (2014).
- [25] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, „Introductory Raman Spectroscopy: Second Edition“ (2003).
- [26] Mokslui skirta įvairia matavimų ir tyrimų įranga prekiaujančios „Horiba scientific“ įmonės internetinis puslapis. Prieiga per internetą: <https://www.horiba.com/uk/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-faqs/what-laser-wavelengths-are-used-for-raman-spectroscopy/>.
- [27] M.L.Huebschman, R.A.Schultz, H.R.Garner „Encyclopedia of modern optics“ 134 – 143p. (2005).
- [28] Chou, I-Ming & Wang, Alian. (2017). *Application of laser Raman micro-analyses to Earth and planetary materials*. Journal of Asian Earth Sciences. 145. 10.1016/j.jseaes.2017.06.032.
- [29] Simongini, C., Pucetaite, M., Serranti, S., van Praagh, M., Hammer, E., & Bonifazi, G. (2022). *Microplastics identification in landfill leachates by different spectroscopic techniques*. Detritus, 18, 58–69.
- [30] Alexander S. Tagg, Melanie Sapp, Jesse P. Harrison, and Jesús J. Ojeda *Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging*, *Anal. Chem.* 2015, 87, 12, 6032–6040.
- [31] Mauro Mecozzi, Marco Pietroletti, Yulia B. Monakhova, *FTIR spectroscopy supported by statistical techniques for the structural characterization of plastic debris in the marine environment: Application to monitoring studies*, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 106, Issues 1–2, 2016, Pages 155-161, ISSN 0025-326X.
- [32] Yiyang Chen, Dishu Wen, Jianchuan Pei, Yufan Fei, Da Ouyang, Haibo Zhang, Yongming Luo, *Identification and quantification of microplastics using Fourier-transform infrared spectroscopy: Current status and future prospects*, *Current Opinion in Environmental Science & Health*, Volume 18, 2020, Pages 14-19, ISSN 2468-5844.
- [33] Ling Ding, Zhuozhi Ouyang, Peng Liu, Tiecheng Wang, Hanzhong Jia, Xuetao Guo, *Photodegradation of microplastics mediated by different types of soil: The effect of soil components*, *Science of The Total Environment*, Volume 802, 2022, 149840, ISSN 0048-96974.
- [34] Zahra Sobhani, Md Al Amin, Ravi Naidu, Mallavarapu Megharaj, Cheng Fang, *Identification and visualisation of microplastics by Raman mapping*, *Analytica Chimica Acta*, Volume 1077, 2019, Pages 191-199.

[35] Bouchra El Hayany, Loubna El Fels, Katell Quénéa, Marie-France Dignac, Cornelia Rumpel, Vijay Kumar Gupta, Mohamed Hafidi, *Microplastics from lagooning sludge to composts as revealed by fluorescent staining- image analysis, Raman spectroscopy and pyrolysis-GC/MS*, Journal of Environmental Management, Volume 275, 2020, 111249, ISSN 0301-4797.

[36] Mahrooz Rezaei, Sajjad Abbasi, Haniye Pourmahmood, Patryk Oleszczuk, Coen Ritsema, Andrew Turner, *Microplastics in agricultural soils from a semi-arid region and their transport by wind erosion*, Environmental Research, Volume 212, Part B, 2022, 113213, ISSN 0013-9351.

[37] Kaushik Adhikari, Anton F. Astner, Jennifer M. DeBruyn, Yingxue Yu, Douglas G. Hayes, Brian T. O'Callahan, and Markus Flury, *Earthworms Exposed to Polyethylene and Biodegradable Microplastics in Soil: Microplastic Characterization and Microbial Community Analysis*, ACS Agricultural Science & Technology 2023 3 (4), 340-349.

[38] Fang, Jian & Zhang, Li & Sutton, David & Wang, Xungai & Lin, Tong. (2012). *Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres*. Journal of Nanomaterials. 2012.

[39] Anbalagan, Gopalakrishnan & Prabakaran, A. & Gunasekaran, Sethu. (2010). *Spectroscopic characterization of indian standard sand*. Journal of Applied Spectroscopy. 77. 86-94. 10.1007/s10812-010-9297-5.

[40] Krivoshein PK, Volkov DS, Rogova OB, Proskurnin MA. *FTIR Photoacoustic and ATR Spectroscopies of Soils with Aggregate Size Fractionation by Dry Sieving*. ACS Omega. 2022 Jan 4;7(2):2177-2197. PMID: 35071906; PMCID: PMC8771961.

[41] Furukawa, Tsuyoshi & Sato, Harumi & Kita, Yasuo & Matsukawa, Kimihiro & Yamaguchi, Hiroshi & Ochiai, Shukichi & Siesler, Heinz & Ozaki, Yukihiro. *Molecular Structure, Crystallinity and Morphology of Polyethylene/Polypropylene Blends Studied by Raman Mapping, Scanning Electron Microscopy, Wide Angle X-Ray Diffraction, and Differential Scanning Calorimetry*. Polymer Journal. 38. 1127-1136, 2006.

[42] Kotula, Anthony & Meyer, Matthew & De Vito, Francesca & Plog, Jan & Hight Walker, Angela & Migler, Kalman. *The rheo-Raman microscope: Simultaneous chemical, conformational, mechanical, and microstructural measures of soft materials*. Review of Scientific Instruments. 87, 2006.

[43] Sharma, Shiv & Misra, A. & Ismail, Syed & Singh, U. *Remote Raman Spectroscopy of Various Mixed and Composite Mineral Phases at 7.2 m Distance*, 2006.