

การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดที่มีช่องว่าง โดยเทคนิคอิมัลชันแบบ กลับวัฏภาคด้วยการระเหยตัวทำละลายอย่างง่าย

Howlow poly-l-lactic acid microbead prepared by phase inversion emulsification technique with a simple solvent evaporation

พงศกร แก้วดี¹ รังสิมันต์จ ชื่นใจ¹ จิรศักดิ์ ตรีพรหม² ปรียาภรณ์ ไชยสัตย์^{1,3} และ อมร ไชยสัตย์^{1,3*}
Pongsakorn Kaewdee¹, Rangsimun Cheanjai¹, Jirasak Threeprom², Preeyaporn Chaiyasat^{1,3} and
Amorn Chaiyasat^{1,3*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

²บริษัท เอสทีพี เคมี โซลูชันส์ จำกัด อ.บางบัวทอง จ. นนทบุรี 11110

³หน่วยวิจัยออกแบบและพัฒนาวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

¹Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi,
Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

²STP Chem Solutions Co.Ltd., Bang Bou Thong, Nonthaburi 11110, THAILAND

³Advanced Materials Design and Development (AMDD) Research Unit, Faculty of Science and Technology,
Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani 12110, THAILAND

*Corresponding Author E-mail: a_chaiyasat@mail.rmutt.ac.th

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันได้เริ่มมีการห้ามใช้ไมโครบีดพลาสติกอย่างกว้างขวางในเครื่องสำอางและผลิตภัณฑ์ดูแลส่วนตัวบางชนิด เนื่องจากไมโครบีดที่ได้จากปิโตรเคมีคอลลอนอเมอร์มีการสลายตัวได้ยากในระยะเวลาสั้น ๆ นอกจากนั้นไมโครบีดเหล่านี้ยังก่อให้เกิดสารพิษในสิ่งแวดล้อม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ไมโครบีดที่มีช่องว่างโดยใช้พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม คือ พอลิแอลแลคติกแอซิด โดยจะเตรียมไมโครบีดด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายอย่างง่าย ควบคู่กับการเตรียมหยดสารละลายพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคอิมัลชันแบบกลับวัฏภาค โดยจะศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวและปริมาณของพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อขนาดอนุภาคและการเกิดช่องว่างของอนุภาค โดยพบว่า พอลิไวนิลแอลกอฮอล์น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 100,000 กรัม/โมล ที่เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 87-90 สามารถรักษาความเสถียรทางคอลลอยด์ของไมโครบีดที่มีขนาดในช่วง 100-200 μm ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งปริมาณของพอลิแอลแลคติกแอซิด มีผลต่อการเกิด

ช่องว่างภายในอนุภาคไมโครบีด โดยความหนืดภายในของไมโครบีดจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของพอลิแอลแลคติกแอซิดที่เพิ่มขึ้น ในระหว่างกระบวนการเตรียมหดยคสารละลายพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคอิมัลชันแบบกลับวัฏภาค หดยคน้ำมันที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิดมีขั้วคือพอลิไวนิลแอลกอฮอล์จะดูดซับน้ำบางส่วนได้ หลังจากนั้นน้ำที่ถูกดูดซับไว้จะรวมตัวกันในระหว่างการระเหยตัวทำละลายและเกิดเป็นช่องว่างภายในไมโครบีด โดยเมื่อใช้อัตราส่วนของพอลิแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ 40:1 จะได้ไมโครบีดที่มีหลายช่องว่าง ในขณะที่อัตราส่วน 20:1 และ 10:1 จะได้ไมโครบีดที่มีช่องว่างเดียว

คำสำคัญ: ไมโครบีด, พอลิแลคติกแอซิด, อิมัลชันแบบกลับวัฏภาค

Abstract

In recent year, the use of plastic microbeads in the production of some cosmetic and personal care products is widely prohibited because the microbeads derived from petrochemical monomer is difficult to degrade in a short time. In addition, they transport toxic chemicals into the environment. Therefore, this research aims to study the preparation of hollow polymer microbeads using biodegradable and environmental friendly polymer as poly-l-lactic acid (PLLA). PLLA microbeads were prepared by a simple solvent evaporation technique with phase inversion emulsification (PIE) for the polymer solution droplet generation. Influences of surfactant molecular weight and PLLA content on the particle size and hollow particle formation were studied. It was found that polyvinyl alcohol (PVA) with molecular weight $\sim 100,000$ g/mol and 87-90% hydrolysis represented high performance in order to maintain the colloidal stability of microbeads with a size range of $\sim 100-200$ μm . The amount of PLLA affects the hollow formation inside the microbead particles. The increase PLLA amount increased the internal viscosity of the microbeads. During the PIE process, the oil droplet containing polar surfactant as PVA absorbed some water. Thereafter, the absorbed water was then coalesced during solvent evaporation and finally formed pore or multipore in the inside of the microbeads. Using 40:1 (wt) of PLLA:PVA ratio, multihollow microbeads were obtained where the hollow microbeads were observed with the other ratios of PLLA:PVA (20:1 and 10:1; wt).

Keywords: microbead, poly-l-lactic acid, phase inversion emulsification

บทนำ

พลาสติกเป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้ในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ มากมายเนื่องจากมีคุณสมบัติที่เด่นหลายประการ เช่น น้ำหนักเบา ทนทานสูง ทนต่อการกัดกร่อน (Cole, Lindeque, Halsband, & Galloway, 2011)

ทำให้มีปริมาณการใช้เพิ่มมากขึ้นตลอดระยะเวลาหลายสิบปีที่ผ่านมา (มากกว่า 200 ล้านตันต่อปี) (Andrady, 2011; Barnes, Galgani, Thompson, & Barlaz, 2009; Cole et al., 2011; Ivar do Sul & Costa, 2014; Thompson, Swan, Moore, & Saal, 2009) พลาสติกที่ใช้โดยทั่วไปผลิตมาจากสารตั้งต้นที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยพลาสติกเหล่านี้ มีความคงทนและสลายตัวได้ยาก บางชนิดอาจใช้เวลาในการสลายตัวเป็นร้อยปี ดังนั้นจึงหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะมีพลาสติกตกค้างในสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะพลาสติกขนาดเล็ก ที่เรียกว่า “ไมโครพลาสติก (Microplastic) หรือไมโครบีด (Microbead)” เป็นอนุภาคพอลิเมอร์ทรงกลมขนาดระดับไมโครเมตร โดยในทางการค้าทั่วไป ไมโครบีดที่มีจำหน่ายในเชิงพาณิชย์จะมีขนาดอยู่ในช่วง 10 ไมโครเมตร ถึง 1 มิลลิเมตร นิยมใช้ไมโครบีดเป็นวัตถุดิบในเครื่องสำอาง เป็นสารขัดผิว และผลิตภัณฑ์ดูแลส่วนตัว เช่น โฟมล้างมือ-ล้างหน้า สบู่ แชมพู และยาสีฟัน เป็นต้น (Derraik, 2002; Fendall & Sewell, 2009) ซึ่งไมโครบีดที่มีการใช้งานอยู่ในปัจจุบันผลิตจากพอลิเมอร์จากปิโตรเคมี (Petrochemical polymer) เช่น พอลิเอทิลีน (Polyethylene; PE) พอลิโพรพิลีน (Polypropylene; PP) พอลิสไตรีน (Polystyrene; PS) และพอลิ(เอทิลีนเทเรฟทาเลต) (Poly(ethylene terephthalate); PET) (Carr, Liu, & Tesoro, 2016; Corcoran et al., 2015; Eriksen et al., 2013; Fendall & Sewell, 2009; Fok & Cheung, 2015; Free et al., 2014; Imhof, Ivleva, Schmid, Niessner, & Laforsch, 2013; Lusher et al., 2015; Mazurais et al., 2015; Song et al., 2015; Van Cauwenberghe, Vanreusel, Mees, & Janssen, 2013; Zhao, Zhu, & Li, 2015) ซึ่งไม่สามารถย่อยสลายได้เองในธรรมชาติ เมื่อมีการใช้งานแล้วชำระล้างจะเกิดการตกค้างอยู่ในสิ่งแวดล้อม (Carr et al., 2016; Corcoran et al., 2015; Eriksen et al., 2013; Fendall & Sewell, 2009; Fok & Cheung, 2015; Free et al., 2014; Imhof et al., 2013; Lusher et al., 2015; Mazurais et al., 2015; Song et al., 2015; Van Cauwenberghe et al., 2013; Zhao et al., 2015) เช่น แม่น้ำ ลำคลอง และสัตว์น้ำ เนื่องจากมีขนาดเล็กมากทำให้ผ่านระบบบำบัดน้ำเสียได้ โดยการตกค้างของไมโครบีดเหล่านี้กำลังเป็นปัญหาสำคัญเนื่องจากสามารถกลับเข้าสู่ร่างกายมนุษย์เมื่อมีการบริโภค ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าพลาสติกเป็นสารกลุ่มอินทรีย์ที่ส่วนใหญ่มีความเป็นพิษสูง (Barnes et al., 2009; Eriksen et al., 2013; Free et al., 2014; Imhof et al., 2013; Van Cauwenberghe et al., 2013) ในปัจจุบันจึงมีการจำกัดการใช้ไมโครบีดของผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในหลาย ๆ ประเทศ ดังนั้นจึงทำให้เกิดความสนใจและความต้องการในการใช้ไมโครบีดที่เตรียมจากพอลิเมอร์ชีวภาพ (Biopolymer) เพื่อมาทดแทนไมโครบีดพลาสติกดั้งเดิม เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้เองในธรรมชาติ ทำให้ไม่ก่อให้เกิดการตกค้างและมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งหนึ่งในพอลิเมอร์ชีวภาพที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ พอลิแอลแลคติกแอซิด เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ของกรดแลคติกที่สามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักของพืชที่มีน้ำตาลและคาร์โบไฮเดรต เช่น มันสำปะหลัง อ้อย และข้าวโพด เป็นต้น ซึ่งเป็นผลผลิตที่ได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรที่มีอยู่มากในประเทศ โดยพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพผ่านกระบวนการ

ไฮโดรไลซิสหรือการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ตั้งรูปที่ 1 ไม่มีความเป็นพิษ จึงได้รับความนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น การแพทย์ การเกษตร และบรรจุภัณฑ์

วิธีดำเนินการวิจัย

1. สารเคมี

พอลิแอลแลคติกแอซิด (Poly-L-lactic acid; PLLA; เกรดทางการค้า) ที่มีมวลโมเลกุล (M_w) 77,000 กรัม/โมล พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol; PVA, hydrolysis 98-100% M_w 26,000 and hydrolysis 87-90% M_w 100,000 กรัม/โมล) เป็นสารลดแรงตึงผิว

2. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครปิดที่มีช่องว่าง

การเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครปิดด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายโดยการเตรียมหยดแบบกัลป์วัญภาค จะใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 98-100 เปอร์เซ็นต์ (น้ำหนักโมเลกุล 26,000 กรัมต่อโมล) และเปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 87-90 เปอร์เซ็นต์ (น้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัมต่อโมล) เป็นสารลดแรงตึงผิวในชั้นน้ำมัน โดยทำการศึกษาอัตราส่วนของพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่อัตราส่วน 40:1 20:1 และ 10:1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก... โดยสภาวะการทดลองแสดงดังตารางที่ 1

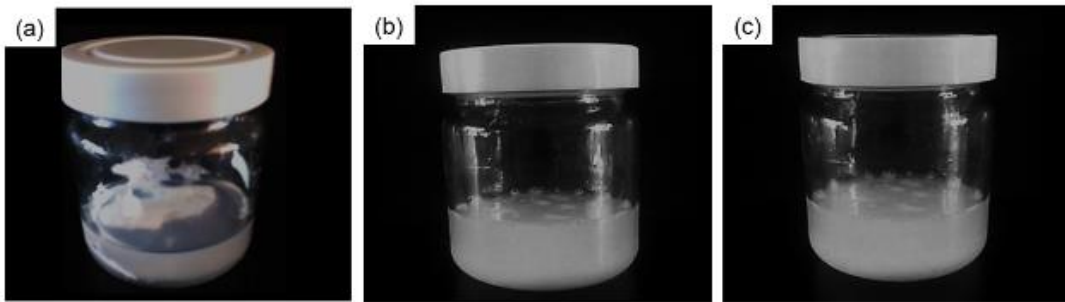
ตารางที่ 1 สภาวะในการเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครปิดที่อัตราส่วนต่างๆ ของพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

ส่วนผสม	PLLA : PVA		
	40:1	20:1	10:1
PLLA (g)	5.00	5.00	5.00
DCM (g)	20.00	20.00	20.00
PVA ^a (g)	0.125	0.25	0.50
SDS ^b aqueous solution (0.1 wt%) (g)	0.045	0.045	0.045
Water (g)	45.00	45.00	45.00

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

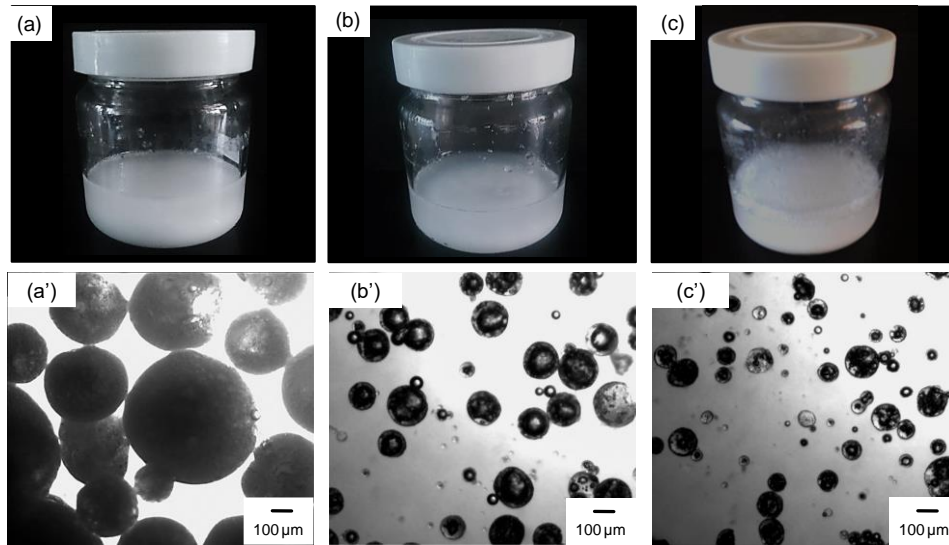
จากการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในการเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครปิดด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายโดยการเตรียมหยดแบบ

กลับวิภาค พบว่า ที่เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 98-100 เปอร์เซ็นต์ ที่น้ำหนักโมเลกุล 26,000 กรัมต่อโมล ไม่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ อนุภาคไมโครบีดเกิดการจับตัวกันเป็นก้อนในทุกสภาวะการทดลอง แสดงดังรูปที่ 1 อาจเนื่องมาจากเปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิสที่สูงเกินไป ทำให้สายโซ่ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ละลายน้ำได้ดีและเคลือบบนหยดของน้ำมัน ได้น้อย หยดน้ำมันจึงมีความเสถียรน้อยและเกาะรวมตัวกัน



รูปที่ 1 สารแขวนลอยของพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดหลังการระเหยตัวทำละลายที่อัตราส่วนระหว่าง พอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 40:1 (a) 20:1 (b) และ 10:1 (c) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ในขณะที่เปอร์เซ็นต์ไฮโดรไลซิส 87-90 เปอร์เซ็นต์ น้ำหนักโมเลกุล 100,000 กรัมต่อโมล สายโซ่พอลิไวนิลแอลกอฮอล์สามารถเคลือบบนผิวของหยดน้ำมัน ได้ดีกว่า ทำให้ทุกสภาวะสามารถเตรียมสารแขวนลอยที่มีความเสถียรได้ ไม่จับตัวกันเป็นก้อน มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นเหมือนน้ำมัน (รูปที่ 2a-c) เมื่อ นำไมโครบีดที่ได้มาตรวจสอบลักษณะของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง แสดงดังรูปที่ 2a'-c' พบว่า อนุภาคพอลิเมอร์มีลักษณะทรงกลมและมีช่องว่างภายใน โดยขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์จะลดลงตามปริมาณของพอลิแลคติกแอซิด อาจเนื่องมาจากการที่อัตราส่วนของพอลิเมอร์ต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ลดลง ทำให้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีปริมาณเพิ่มขึ้นและเพียงพอต่อการป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาค โดยที่อัตราส่วน 40:1 จะมีขนาดใหญ่เกินไป (มากกว่า 400 ไมโครเมตร) ในขณะที่อีกสองสภาวะ (20:1 และ 10:1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) มีขนาดที่เหมาะสม (100-200 ไมโครเมตร) ในการนำไปใช้ในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง จึงเลือกใช้ที่อัตราส่วน 20:1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นสภาวะที่เหมาะสม เนื่องจากสามารถเตรียมไมโครบีดได้ในปริมาณที่มากกว่าอัตราส่วน 10:1 ถึงสองเท่า



รูปที่ 2 สารแขวนลอย (a, b, c) และภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (a', b', c') ของพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีด ที่อัตราส่วนระหว่างพอลิแอลแลคติกแอซิดต่อพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 40:1 (a,a') 20:1 (b,b') และ 10:1 (c,c') เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

สรุปผล

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมพอลิแอลแลคติกแอซิดไมโครบีดที่มีช่องว่างได้ภายในขั้นตอนเดียว ด้วยเทคนิคการระเหยตัวทำละลายอย่างง่ายที่ใช้การเตรียมหยดแบบกลับวัฏภาค ไมโครบีดที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ขนาดประมาณ 100-200 ไมโครเมตร โดยปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดช่องว่างและลักษณะของช่องว่างภายในไมโครบีด คือ ความหนืดภายในหยดของน้ำมัน โดยวิธีการเตรียมนี้เป็นวิธีที่ง่าย ไม่ซับซ้อนและสะดวก นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมลักษณะของช่องว่างภายในไมโครบีดได้ง่ายด้วยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของพอลิเมอร์ต่อสารลดแรงตึงผิว นอกจากนี้ยังสามารถนำวิธีการเตรียมไปประยุกต์ใช้ในการเตรียมไมโครบีดที่มีช่องว่างของพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆได้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณหน่วยวิจัยออกแบบและพัฒนาวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรีที่เอื้อเฟื้อสถานที่และให้คำแนะนำในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596-1605. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., & Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Phil. Trans. R. Soc. B*, 364, 1985-1998.
- Carr, S. A., Liu, J., & Tesoro, A. G. (2016). Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research*, 91, 174-182. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., & Galloway, T. S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12), 2588-2597. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
- Corcoran, P. L., Norris, T., Ceccanese, T., Walzak, M. J., Helm, P. A., & Marvin, C. H. (2015). Hidden plastics of Lake Ontario, Canada and their potential preservation in the sediment record. *Environmental Pollution*, 204, 17-25. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.04.009>
- Derraik, J. G. B. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin*, 44(9), 842-852. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5)
- Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., . . . Amato, S. (2013). Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar Pollut Bull*, 77(1-2), 177-182. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.007>
- Fendall, L. S., & Sewell, M. A. (2009). Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin*, 58(8), 1225-1228. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.025>
- Fok, L., & Cheung, P. K. (2015). Hong Kong at the Pearl River Estuary: A hotspot of microplastic pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 99(1?2), 112-118. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.050>
- Free, C. M., Jensen, O. P., Mason, S. A., Eriksen, M., Williamson, N. J., & Boldgiv, B. (2014). High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Marine Pollution Bulletin*, 85(1), 156-163. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.001>



- Imhof, H. K., Ivleva, N. P., Schmid, J., Niessner, R., & Laforsch, C. (2013). Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Current Biology*, 23(19), R867-R868. doi:http:// dx.doi.org/10.1016/j.cub.2013.09.001
- Ivar do Sul, J. A., & Costa, M. F. (2014). The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environmental Pollution*, 185, 352-364. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.036
- Lusher, A. L., Hernandez-Milian, G., O'Brien, J., Berrow, S., O'Connor, I., & Officer, R. (2015). Microplastic and macroplastic ingestion by a deep diving, oceanic cetacean: The True's beaked whale *Mesoplodon mirus*. *Environmental Pollution*, 199, 185-191. doi:http:// dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.023
- Mazurais, D., Ernande, B., Quazuguel, P., Severe, A., Huelvan, C., Madec, L., . . . Zambonino-Infante, J. (2015). Evaluation of the impact of polyethylene microbeads ingestion in European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) larvae. *Marine Environmental Research*, 112, Part A, 78-85. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.09.009
- Song, Y. K., Hong, S. H., Jang, M., Han, G. M., Rani, M., Lee, J., & Shim, W. J. (2015). A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Marine Pollution Bulletin*, 93(1?2), 202-209. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.015
- Thompson, R. C., Swan, S. H., Moore, C. J., & Saal, F. S. v. (2009). Our plastic age. *Phil. Trans. R. Soc. B*, 364, 1973-1976.
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., & Janssen, C. R. (2013). Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution*, 182, 495-499. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.013
- Zhao, S., Zhu, L., & Li, D. (2015). Microplastic in three urban estuaries, China. *Environmental Pollution*, 206, 597-604. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.027