

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**VPLIV RAZPADA POLIETILENA NA VEZAVO
MODELNIH ORGANSKIH ONESNAŽEVAL**

DIPLOMSKO DELO

Anja URH

Mentor: doc. dr. Andrej Kržan

Nova Gorica, 2014

IZJAVA

Izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Rezultati, ki so nastali v okviru skupnega raziskovanja z drugimi raziskovalci, ali so jih prispevali drugi raziskovalci (strokovnjaki), so eksplicitno prikazani oziroma navedeni (citirani) v diplomskem delu.

Anja Urh

ZAHVALA

Za strokovno pomoč, mnoge ideje in rešitve ter usmerjanje tekom nastajanja diplomskega dela se najlepše zahvaljujem mentorju, doc. dr. Andreju Kržanu. Zahvala gre tudi Petri Horvat za podporo, številne nasvete in potrpežljivost pri praktičnem delu in izpopolnjevanju diplomske naloge. Ne smem pozabiti niti na vse zaposlene v Laboratoriju za polimerno kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani, katerim se najlepše zahvaljujem za prijaznost, strpnost in pomoč pri vzpostavljanju nekaterih meritev. Zahvalila bi se tudi podjetju Termoplasti-Plama d.o.o za plastične materiale, gdč. Maji Sušec z Visoke šole za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu za pomoč pri staranju materialov in Andražu Šuligoju ter Petri Makorič iz Laboratorija za raziskave v okolju v Novi Gorici, za pomoč pri vzpostavljanju analiz s plinskim kromatografom.

Navsezadnje bi se rada iskreno zahvalila tudi svojim bližnjim, družini, partnerju, prijateljem in sodelavcem, za moralno in denarno podporo ter razumevanje in pomoč, v trenutkih, ko je to, za moj uspeh in napredek, bilo ključnega pomena.

POVZETEK

Diplomsko delo obravnava vpliv oksidacije polietilena na njegovo vezavo izbranih modelnih onesnaževal (triklosana in metilparabena). Kot substrat za vezavo onesnaževal sem uporabila polietilen brez dodatkov ter polietilen z dodatkom katalizatorja, ki pospešuje oksidacijo. V laboratorijskih pogojih sem skušala ponazoriti oksidacijo materialov v naravi ter vezavo obstojnih organskih onesnaževal na plastične delce. Substrate sem različno dolgo (168 h, 495 h in 801 h) starala v UV termostatski komori in jih nato za 14 dni izpostavila vodnim raztopinam modelnih onesnaževal. Izpostavitvi, med katero je prišlo do vezave onesnaževal (adsorpcija), je sledila desorpcija onesnaževal s substratov v primerno topilo. Koncentracijo vezanega onesnaževala v vzorcu sem nato določila s plinsko kromatografijo z uporabo plamensko-ionizacijske detekcije. Adsorpcija metilparabena na vse substrate je bila odvisna od stopnje oksidacije materiala oz. karbonilnega indeksa, pri vezavi triklosana pa je nad vplivom stopnje oksidacije substrata prevladoval vpliv prisotnosti metilparabena. Adsorpcija onesnaževal na plastične substrate torej ni nujno odvisna le od staranja oziroma oksidacije materiala, ampak je lahko pogojena tudi z medsebojnimi učinki onesnaževal. Zaradi hidrofobnosti in visokega porazdelitvenega koeficienta med oktanolom in vodo, se je triklosan na vse substrata vezal intenzivneje od metilparabena. Obe onesnaževali sta se manj intenzivno vezali na navaden polietilen kot na oksidativno razpadljivi polietilen, kar pomeni, da slednji v naravi predstavlja boljši adsorbent za onesnaževala.

Ključne besede: adsorpcija onesnaževal, metilparaben, oksidativno razpadljivi polietilen, polietilen, triklosan

SUMMARY

This final thesis addresses the effect of oxidation of polyethylene on its susceptibility to the adsorption of selected model pollutants (triclosan and methylparaben). As a substrate conventional polyethylene and polyethylene containing oxidation catalyst were used. Laboratory tests were performed to mimic the oxidation of materials and adsorption of persistent organic pollutants on plastic particles in nature. Substrates were artificially weathered in UV thermostatic chamber for different time periods (168 h, 495 h and 801 h). After ageing substrates were exposed to aqueous solutions of selected model pollutants for 14 days. Exposure (adsorption) was followed by desorption of pollutants from substrates in to the suitable solvent. The concentration of bounded pollutant in the sample was determined with gas chromatography using flame ionization detector. The intensity of adsorption of methylparaben was dependent on the weathering period of the substrate ie. the carbonyl index. Adsorption of triclosan was more influenced with the presence of methylparaben than with the increasing carbonyl index. This implies that the adsorption of pollutants on plastic substrates may depend not only on aging or oxidation of the material, but also on mutual effects of pollutants. Triclosan adsorbed on the artificially weathered substrates more intensively than methylparaben most likely because of its hydrophobic nature and high partition coefficient between octanol and water. Both pollutants have adsorbed less intensively on the conventional polyethylene than on oxidatively fragmentable polyethylene. The latter thus represents a better adsorbent for pollutants in nature.

Keywords: adsorption of pollutants, methylparaben, oxidatively fragmentable polyethylene, polyethylene, triclosan

KAZALO VSEBINE

1 UVOD	1
2 TEORETIČNE OSNOVE.....	3
2.1 Mikroplastika.....	3
2.1.1 Viri mikroplastike v okolju	3
2.1.2 Problematika mikroplastike v okolju	4
2.1.3 Onesnaževala iz okolja vezana na mikroplastiko	4
2.2 Oksidativno razpadljiva plastika.....	6
2.3 Polietilen.....	7
2.4 Plastični materiali v okolju	9
2.4.1 Kopičenje	9
2.4.2 Razgradnja polimerov.....	9
2.4.2.1 Razgradnja polietilena.....	10
2.4.2.2 Razgradnja oksidativno razpadljive plastike	11
2.5 Triklosan.....	12
2.5.1 Fizikalno kemijske lastnosti	12
2.5.2 Uporaba	12
2.5.3 Toksikologija.....	13
2.5.4 Vnos in nahajanje v okolju	13
2.5.5 Razpadni produkti	14
2.6 Paraben	15
2.6.1 Fizikalno kemijske lastnosti	15
2.6.2 Uporaba	15
2.6.3 Toksikologija.....	16
2.6.4 Vnos in nahajanje v okolju	16
2.6.5 Razpadni produkti	17
2.7 Uporabljene metode	17
2.7.1 Adsorpcija in desorpcija.....	17
2.7.2 Ekstrakcija.....	18
2.7.3 Pospešeno staranje v UV termostatski komori.....	18
2.7.4 Infrardeča (IR) spektroskopija.....	19
2.7.5 Kromatografija	19
3 EKSPERIMENTALNI DEL.....	21
3.1 Uporabljene kemikalije in materiali.....	21
3.2 Pospešeno staranje plastičnih materialov	21
3.3 Priprava raztopin in substratov	22
3.3.1 Zasnova eksperimenta	22
3.3.2 Priprava substratov.....	23
3.3.3 Priprava vodnih raztopin onesnaževal	23

3.3.3.1 Priprava vodne raztopine metilparabena	23
3.3.3.2 Priprava vodne raztopine triklosana	24
3.3.3.3 Priprava vodne raztopine metilparabena in triklosana	24
3.4 Adsorpcija onesnaževal iz vodne raztopine na substrate	24
3.5 Priprava vzorcev za analizo.....	24
3.5.1 Desorpcija onesnaževal s substratov v topilo	24
3.5.2 Ekstrakcija onesnaževal iz vodnih raztopin v heksan.....	25
3.5.3 Priprava raztopin za umeritveno krivuljo	26
3.6 Analiza vzorcev	27
3.6.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierovo transformacijo (FTIR).....	27
3.6.2 Karbonilni indeks	27
3.6.3 Plinska kromatografija s plamensko-ionizacijskim detektorjem	27
4 REZULTATI IN RAZPRAVA.....	28
4.1 Analiza substratov z IR spektrometrom	28
4.1.1 Prepoznavna substratov	28
4.1.2 Vrednotenje oksidacije substratov	29
4.2 Analiza vzorcev s plinsko kromatografijo	32
4.2.1 Umeritveni krivulji	32
4.2.2 Kromatogrami.....	33
4.2.3 Koncentracije onesnaževal, adsorbiranih na substrate	35
4.2.3.1 Koncentracija metilparabena adsorbiranega na substrate	36
4.2.3.2 Koncentracija triklosana adsorbiranega na substrate	40
4.2.3.3 Koncentracija onesnaževal adsorbiranih na neznano staro oksidativno razpadljivo polietilensko folijo	43
4.2.3.4 Dodatne ugotovitve	43
5 ZAKLJUČKI	45
6 VIRI	47

SEZNAM PREGLEDNIC

Tabela 1: Matrika poskusov z oznakami vzorcev	22
Tabela 2: Redčenje izhodiščne raztopine metilparabena za pripravo standardov	26
Tabela 3: Redčenje izhodiščne raztopine triklosana za pripravo standardov	26
Tabela 4: Vrednosti karbonilnih indeksov glede na čas staranja	31
Tabela 5: Odvisnost površine kromatografskega vrha od koncentracije triklosana v standardni raztopini	32
Tabela 6: Odvisnost površine kromatografskega vrha od koncentracije metilparabena v standardni raztopini	32
Tabela 7: Koncentracije triklosana v nasičenih vodnih raztopinah	36
Tabela 8: Rezultati vezave metilparabena	36
Tabela 9: Rezultati vezave triklosana	40
Tabela 10: Vezava onesnaževal na neznano staro oksidativno razpadljivo polietilensko folijo	43

SEZNAM SLIK

Slika 1: Mikroplastični delci (avtor: Horvat P., 2014)	5
Slika 2: Shematski prikaz razvejanosti različnih vrst polietilena (prirejeno po Toyo Heisei Polymer, 2012).....	8
Slika 3: Shema nastanka polietilena iz etena (povzeto po Paabo in Levin, 1987: 55) ...	8
Slika 4: Kemijska struktura triklosana (SCCP, 2009: 6).....	12
Slika 5: Splošna kemijska struktura parabenov (Nasri B. in sod., 2011: 5)	15
Slika 6: Shematski prikaz UV termostatske komore SUNTEST, model XXL+ (prirejeno po ATLAS: Material testing solutions - katalog, 2011: 20)	18
Slika 7: Shematski prikaz plinskega kromatografa (prirejeno po Luterotti S., 2014: 212)	20
Slika 8: Vzorci polietilenske folije 1 in 2 pred izpostavitvijo pospešenemu staranju	22
Slika 9: Odlivanje raztopine skozi lij preko parafilma in filter papirja	25
Slika 10: FT-IR spekter polietilenske folije 2, ki ni bila izpostavljena staranju (a) in FT-IR spekter polietilenske folije 1, ki ni bila izpostavljena staranju (b)	28
Slika 11: FT-IR spekter neznano starane oksidativno razpadljive polietilenske folije ...	29
Slika 12: FT-IR spekter polietilenske folije 1 pred staranjem (a), FT-IR spekter polietilenske folije 1 po 801 h staranja (b), FT-IR spekter polietilenske folije 2 pred staranjem (c), FT-IR spekter polietilenske folije 2 po 801 h staranja (d)	30
Slika 13: Spekter z označenima vrhovoma, katerih razmerje intenzitet sem uporabila za določanje karbonilnega indeksa	30
Slika 14: Naraščanje karbonilnega indeksa v odvisnosti od časa staranja	31
Slika 15: Obarvanost polietilenske folije 2	32
Slika 16: Umeritvena krivulja za metilparaben.....	33
Slika 17: Umeritvena krivulja za triklosan	33
Slika 18: GC-FID vrhovi za umeritveno krivuljo metilparabena.....	34
Slika 19: GC-FID vrhovi za umeritveno krivuljo triklosana	34
Slika 20: GC-FID vrhovi različnih vzorcev	35
Slika 21: Vezava metilparabena v odvisnosti od časa staranja	37
Slika 22: Vezava metilparabena v odvisnosti od karbonilnega indeksa	38
Slika 23: Vezava triklosana v odvisnosti od časa staranja.....	41
Slika 24: Vezava triklosana v odvisnosti od karbonilnega indeksa	42
Slika 25: Substrati v vodnem stolpcu: neznano star oksidativno razpadljivii polietilen (levo), polietilenska folija 2 (sredina), polietilenska folija 1 (desno).....	44

SEZNAM OKRAJŠAV

CAS = služba za izmenjavo kemijskih izvlečkov (Chemical Abstracts Service)
DNA = deoksiribonukleinska kislina
ECD = detektor na zajetje elektronov
EPA = Agencija za varstvo okolja (Environmental protection agency)
EPI= dodatek v oksidativno razpadljivi plastiki (katalizator oksidacije)
FDA = Ameriški vladni urad za hrano in zdravila (Food and drug administration)
FID = plamensko-ionizacijski detektor
FTIR = infrardeča spektroskopija s Fourierovo transformacijo
GC = plinska kromatografija
HALS = stabilizatorji, delujoči kot lovilci prostih radikalov (Hinder Amine Light Stabilizers)
HDPE = polietilen visoke gostote
IR = infrardeče sevanje
LDPE = polietilen nizke gostote
LLDPE = linearni polietilen nizke gostote
MB = belo barvilo
MDPE = polietilen srednje gostote
NPD = dušik-fosforjev detektor
OXO = oksidativno razpadljiva plastika
PE = polietilen
RNA = ribonukleinska kislina
SCCP = Znanstveni odbor za potrošniške izdelke (Scientific Committee on Consumer Products)
SCCS = Znanstveni odbor za varstvo potrošnikov (Scientific Committee on Consumer Safety)
TCD = detektor na toplotno prevodnost
UV = ultravijolično sevanje

1 UVOD

Plastika prinaša mnoge koristi za družbo in omogoča tehnološki napredek ter številne novosti na raznih področjih, hkrati pa je množična uporaba teh materialov vendarle zaskrbljujoča, saj predstavlja problem na odlagališčih odpadkov in v naravnem okolju. Plastika, ki zaide v okolje, še zlasti v morja, je zaradi možnosti zaužitja in zapletanja, nevarna za prostoživeče živali, predstavlja pa tudi možen nosilec za prenos onesnaževal (Thompson R. in sod., 2009). Gradniki plastike so polimeri, makromolekule iz ponavljajočih se enot (monomerov), z linearno, zamreženo ali razvejano strukturo. Za industrijsko uporabo polimeri sami največkrat niso ustrezni, zato večina plastičnih materialov vsebuje dodane še druge organske ali anorganske spojine, ki spremenijo lastnosti materiala. Plastika v tehnični in industrijski rabi je torej polimer z vsemi dodatki. Plastiko, glede na osnovno surovino, lahko razdelimo na plastiko iz obnovljivih virov in plastiko iz fosilnih virov, glede na biorazgradljivost pa na plastiko, ki je biorazgradljiva, in tisto, ki ni. Več kot 90 % vse plastike sodi v skupino, ki je narejena iz fosilnih virov in ni biorazgradljiva. V tej skupini po porabi prevladujejo polietilen, polipropilen in polivinilklorid. Največ teh materialov se uporabi v proizvodnji embalaže, v gradbeništvu, električni in elektronski industriji, kmetijstvu, medicini, transportu in športu (Bioplastics - Opportunity for the future, 2013). Leta 2012 je svetovna proizvodnja plastike dosegla 288 milijonov ton (Plastics - the Facts, 2013).

Polietilen se zaradi dobrega razmerja med ceno in lastnostmi, po proizvodnji oziroma uporabi, uvršča na prvo mesto med plastičnimi materiali. V iskanju odgovora na težave s plastiko, ki zaide v naravo, je bila razvita oksidacijsko občutljivejša različica običajnega polietilena, tako imenovan oksidativno razpadljivi polietilen (okso polietilen). Ta vsebuje toplotno ali svetlobno aktiviran katalizator oksidacije, ki ob prisotnosti kisika povzroči oksidacijo polimerne verige. Na makroskopskem nivoju materialu ob oksidaciji sprva oslabijo mehanske lastnosti, nato pa poteče fragmentacija (fizični razpad), poveča se polarnost in zniža molska masa. Obe omenjeni vrsti polietilena uporabljamo predvsem v embalažni industriji.

Polietilenski odpadki bistveno prispevajo k onesnaževanju z mikroplastiko – majhnimi plastičnimi delci. Mikroplastika iz običajnega polietilena, pa tudi iz oksidativno razpadljivega polietilena, v okolje zaide preko primarnih in sekundarnih virov. Primarne vire polietilena v okolju predstavljajo kozmetični izdelki, ki vsebujejo manjše polietilenske delce, ter polietilenski fragmenti, prahovi in folije, ki so v ekosisteme vneseni preko izpustov odpadnih voda (Cole M. in sod., 2011). Sekundarni viri so večji odpadki tega materiala, ki pod vplivom različnih dejavnikov (mehanski, UV sevanje, toplota) šele v okolju postopoma razpadejo na manjše delce (Arthur C. in sod., 2009). Mikroplastika ima v razmerju s prostornino oziroma maso razmeroma veliko površino, kar ob hkratni hidrofobnosti plastike pomembno prispeva k dovzetnosti delcev za vezavo onesnaževal (Thompson R. in sod., 2009).

Triklosan je klorirana aromatska spojina, ki je v uporabi kot konzervans in antimikrobno sredstvo v kozmetičnih in higienskih pripravkih, tekstilu in plastičnih materialih. Kljub kemijski, termični in hidrolitski stabilnosti, v okolju razpade na različne, bolj strupene in še obstojnejše produkte. Triklosan dokazano povzroča citotoksične, genotoksične in endokrine motnje, nevarnost pa predstavlja tudi možnost širjenja z nižjih na višje prehranjevalne ravni (Bedoux G. in sod., 2012).

Parabeni so alkilni estri p-hidroksibenzojske kisline (SCCP, 2006: 3), katere že desetletja uporabljamo kot konzervanse v hrani, zdravilih in kozmetiki ter v izdelkih za

osebno nego (Survey of parabens, 2013: 12). Največjo težavo povzroča predvsem njihovo estrogeno delovanje. Zaradi načina uporabe se triklosan in metilparaben, ki sem ju uporabila kot modelni onesnaževali, stekata v okolje predvsem preko iztokov odpadnih voda.

Antropogena organska onesnaževala so spojine, ki v okolju zelo pogosto reagirajo z organskimi snovmi. Slednje poleg organskih frakcij in sedimentov predstavljajo tudi plastični delci, ki so pomembni adsorbenti za onesnaževala. Ravno polietilen je eden tistih, ki imajo večjo sposobnost za vezavo hidrofobnih organskih onesnaževal kot naravni organski sedimenti (Teuten E. in sod., 2009). Mikroplastični delci z adsorbiranimi obstojnimi organskimi onesnaževali potujejo po oceanih in tako onesnažujejo mnoge ekosisteme, ali pa jih zaužijejo morske živali, s čemer adsorbirana onesnaževala iz okolja vstopijo v organizme. Obe izbrani modelni onesnaževali in tudi majhni delci polietilena so v okolju zelo razširjeni, zato obstaja velika verjetnost sovpliva. To dejstvo mi je dajalo spodbudo pri izvajanju raziskave.

Osnovni cilj diplomskega dela je bilo raziskati ali je adsorpcija izbranih modelnih onesnaževal (triklosana in metilparabena) odvisna od stopnje oksidacije polietilena in ugotoviti, katero onesnaževalo ima večjo težnjo za vezavo na starane plastične materiale. Poleg polietilena brez dodatkov, sem za primerjavo, kot substrat za vezavo onesnaževal, uporabila tudi oksidativno razpadljivi polietilen. Z laboratorijskimi analizami sem v nadzorovanem okolju skušala ponazoriti v naravi prisotno staranje materiala ter vezavo obstojnih organskih onesnaževal na plastične delce. Novi rezultati s tega področja so pomembni za razumevanje vpliva staranja materialov na proces vezave onesnaževal, saj je ta segment znanja o vplivu plastike na okolje, do sedaj razmeroma neraziskan.

2 TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Mikroplastika

Obstaja več razlag izraza mikroplastika, ki se med raziskovalci nekoliko razlikujejo (Andrady A., 2011). Na mednarodni konferenci o mikroplastiki, ki je leta 2008 potekala v Washingtonu, se je definicija izraza poenotila in pomeni plastične delce, manjše od 5 mm (Arthur C. in sod., 2009). Takšni delci imajo veliko specifično površino in so, zaradi majhnosti, v okolju težko zaznavni (Palatinus A. in sod., 2012). Spodnja meja za velikost mikroplastike je določena le za morsko okolje in šteje 333 μm , kar ustreza velikosti rež na pogosto uporabljenih planktonskih mrežah, ki jih raziskovalci potrebujejo za zajemanje planktona in plavajočega drobirja (Arthur C. in sod., 2009).

2.1.1 Viri mikroplastike v okolju

Za obvladovanje in upravljanje okoljske problematike povezane z mikroplastiko je pomembno predvsem poznavanje glavnih virov vnosa plastičnih delcev v okolje. Poznamo dva osnovna vira mikroplastike. Primarni vir predstavljajo že predhodno oblikovani majhni delci plastike, ki jih najdemo v nekaterih kozmetičnih pripravkih, abrazivnih sredstvih ter v industriji plastičnih izdelkov predvsem kot surovo plastiko v obliki fragmentov in prahov. V okolje večinoma vstopajo preko odpadnih voda (Palatinus A. in sod., 2012). Sekundarni vir ali možen vir nastanka mikroplastike, pa so večji plastični odpadki, ki šele pod vplivom zunanjih dejavnikov počasi razpadejo na delce, manjše od 5 mm (Arthur C. in sod., 2009).

Najbolj pereč problem mikroplastika predstavlja v morskem okolju, kamor jo vnesemo z različnimi viri odpadkov, kot so ladijski promet in ribištvo ter najpogosteje s kopenskimi viri, za katere velja, da povzročajo največji vnos plastike, in posledično mikroplastike, v morja in oceane. Najpomembnejši točkovni viri vnosa s kopnega so reke in odvajanje odpadnih voda (Bowmer in Kershaw, 2010), medtem ko Jeftić L. in sod. (2009) kot vire mikroplastike navajajo še odpadke iz odlagališč, ki se nahajajo na obali ali ob rečnih bregovih, industrijske izpuste, meteorne vode, turizem in rekreacijo v morskem okolju ter dogodke, povezane z naravnimi katastrofami.

Posplošeno gledano, so morska območja najbolj onesnažena s polietilenskimi, polipropilenskimi, poliamidnimi, akrilnimi in poliestrskimi delci tam, kjer so gosteje naseljena območja in kanalizacijske odplake. Plastična poliestrska, poliamidna in akrilna vlakna, ki jih uporabljamo za proizvodnjo tekstilnih vlaken, med pranjem izhajajo v odpadno vodo in nato preko kanalizacijskega sistema vstopajo v ekosisteme, kjer se kopičijo (Browne M. in sod., 2011). Polietilenska mikroplastika v okolju nastaja tako preko primarnih kot tudi sekundarnih virov odpadkov. Primarni viri polietilena v okolju so polietilenski fragmenti in prahovi ter kozmetični izdelki (pripravki za odstranjevanje odmrle kože in ostali kozmetični izdelki, ki vsebujejo polietilenske delce, manjše od 5 mm), ki so v ekosisteme vneseni preko izpustov odpadnih voda (Cole M. in sod., 2011; Andrady A., 2011). Odpadne vode iz kanalizacijskega sistema, ki so speljane na čistilne naprave, sicer pri čiščenju filtrirajo, vendar mnoge študije dokazujejo, da delci, kot so polietilenski fragmenti, preprosto gredo skozi filtre in posledično končajo v okolju (Browne M. in sod., 2011; Dagevos J. in sod., 2012). Sekundarni viri so večji odpadki tega materiala, ki ga množično uporabljamo za različne izdelke, ki šele v okolju razpadejo na manjše delce, definirane kot mikroplastika. Polietilensko mikroplastiko v

ekosistemih najdemo predvsem v obliki fragmentov, ki predstavljajo razpadle delce večjih odpadkov ali pa komponente kozmetičnih pripravkov in surovin za plastične izdelke, kjer so že prisotni v tej obliki (Claessens M. in sod., 2011; Gregory M., 2009). Glede na razširjenost polietilena v embalaži, se pogosto pojavljajo fragmenti v obliki folij, ki so se v dosedanjih raziskavah v morskem okolju pojavljali na površini in v vodnem stolpcu, v manjših količinah pa so jih našli tudi v sedimentu (Claessens M. in sod., 2011).

2.1.2 Problematika mikroplastike v okolju

Zaradi postopnega razpada na manjše delce, se širjenje plastičnih odpadkov v okolju vseskozi povečuje. Ker ti delci niso biorazgradljivi, proizvodnja in poraba plastike pa sta zelo razsežni, je zaskrbljujoče predvsem kopičenje teh materialov. Raziskave o vplivih na ekosistem in človeka podajajo informacije predvsem o makroplastiki v morskih okoljih, manjkajo pa študije na področju vpliva mikroplastike in tudi makroplastike, na kopenske in sladkovodne habitate (Thompson R. in sod., 2009).

Plastični odpadki v prvi vrsti kazijo vizualno podobo naravnega okolja, tudi obale, in na ta način škodijo turizmu (Gregory M., 2009). To bi težko pripisali tudi mikroplastiki, saj je zaradi majhnosti težko opazna, vendar pa ravno majhnost in razširjenost v mnogih ekosistemih povečujeta možnost, da številni organizmi te delce zaužijejo. Slednje je bilo potrjeno v študijah, pri katerih so našli mikroplastične delce v mnogih morskih organizmih (Thompson R. in sod., 2009; Dagevos J. in sod., 2012; Cole M. in sod., 2011; Gregory M., 2009). Zaužitju lahko sledijo toksični učinki in prenos na višje prehranjevalne ravni, kar navsezadnje predstavlja grožnjo tudi za zdravje ljudi (Thompson R. in sod., 2009).

Plastika vsebuje različne dodatke, kot so na primer polnila, antioksidanti, antistatična in mehčalna sredstva, maziva itd., ki materialu izboljšajo predelovalne in uporabne lastnosti. Te kemikalije se lahko iz delcev sprostijo v okolje, v kolikor so zaužiti, pa tudi v organizme živali (Dagevos J. in sod., 2012; Teuten E. in sod., 2009). Plastični drobir v obliki filmov in drugih fragmentov, lahko nase adsorbira tudi obstojna organska onesnaževala iz okolja, vključujoč poliklorirane bifenile, policiklične aromatske ogljikovodike ter organoklorne pesticide in njihove metabolite, v koncentracijah, ki segajo od nekaj ng/g do nekaj µg/g (Thompson R. in sod., 2009). Ta onesnaževala lahko na površini plastičnih delcev postanejo za več redov velikosti bolj koncentrirana, kot v okolju (Mato Y. in sod., 2001).

Površina plastike zagotavlja tudi privlačen substrat za številne žive organizme. Razpršenost mikroplastike v oceanih bi lahko s tem pospešila razširjanje tujerodnih in tudi invazivnih tujerodnih vrst (Gregory M., 2009).

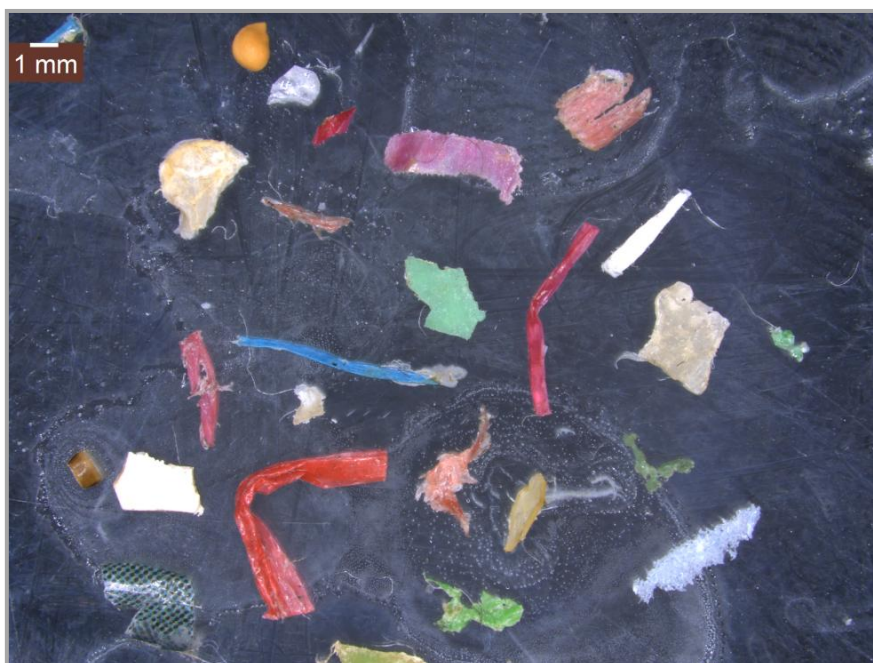
2.1.3 Onesnaževala iz okolja vezana na mikroplastiko

Mikroplastika ima relativno veliko površino v razmerju s prostornino in maso, kar pomembno prispeva k sposobnosti plastike za vezavo onesnaževal iz vodnih okolij (Thompson R. in sod., 2009). Zaradi nepolarne narave površine plastičnih delcev, se predvsem hidrofobna in v vodi slabo topna onesnaževala iz okoliške vode, na njih vežejo s koncentracijskimi faktorji vse do 10^6 (Ogata Y. in sod., 2009). To po Mato Y. in sod. (2001) ne velja za vezavo v zraku, saj pri izpostavljenosti mikroplastike slednjemu, niso izmerili zaznavnih koncentracij enakih hidrofobnih onesnaževal, kot v vodi. Pri

vezavi onesnaževal ima pomembno vlogo tudi površinska struktura substrata, ki je odvisna od vrste polimera ter načina priprave izdelka (Mato Y. in sod., 2001). Za vezavo so pomembni tudi pH, temperatura in seveda lastnosti samih onesnaževal (Teuten E. in sod., 2009).

Antropogena organska onesnaževala, kot so na primer klorirani ogljikovodiki, poliklorirani bifenili in policiklični aromatski ogljikovodiki, so spojine, ki v okolju zelo pogosto reagirajo z organskimi snovmi. Slednje predstavljajo organske frakcije prsti in sedimentov, s študijami v zadnjih desetletjih pa so, kot pomembne organske nosilce za vezavo onesnaževal, prepoznali tudi plastične delce. Predvsem polietilen, polipropilen in polivinilklorid imajo, v primerjavi z naravnimi sedimenti, večjo sposobnost za vezavo hidrofobnih organskih onesnaževal kot naravni organski sedimenti (Teuten E. in sod., 2009).

Mikroplastični delci (*Slika 1*) z adsorbiranimi obstojnimi organskimi onesnaževali potujejo po morskih okoljih ter tako onesnažujejo od virov oddaljena mesta. Lahko jih zaužijejo morske živali, s čimer se onesnaževala iz okolja prenesejo v organizme. Zaskrbljujoče pri tem je, da je večina obstojnih organskih onesnaževal strupenih, lahko tudi mutagenih ali rakotvornih. Številna izzovejo motnje v delovanju žlez z notranjim izločanjem (Cole M. in sod., 2011). Organizmi onesnaževala privzamejo z dihanjem, prehajanjem skozi kožo ali z zaužitjem, kar je pogojeno s fizikalno kemijskimi lastnostmi onesnaževal in organizmom samim. Povezava med maso zaužite plastike in koncentracijo polikloriranih bifenilov je bila dokazana za vrsto ptic, za več kot 180 živalskih vrst pa je dokumentirano, da so zaužile plastične odpadke (Arthur C. in sod., 2009). Specifičnost sovpliva med onesnaževali in plastiko bo potrebno še poglobljeno raziskati, ne le na področju adsorpcije onesnaževal iz okolja, temveč tudi z vidika sproščanja vezanih onesnaževal v okolje in, po zaužitju, v organizme. Potrebno bo ugotoviti tudi učinke v naravnem okolju na populacijski ravni in oceniti vpliv dolgoročne izpostavljenosti (Thompson R. in sod., 2009).



Slika 1: Mikroplastični delci (avtor: Horvat P., 2014)

2.2 Oksidativno razpadljiva plastika

Obsežna raba plastičnih materialov je privedla do večanja količin plastičnih odpadkov v naravi. Glede na počasno razpadanje plastike v okolju je bila kot rešitev tega problema razvita tako imenovana oksidativno razpadljiva plastika. Le-ta vsebuje toplotno ali svetlobno aktiviran katalizator oksidacije, ki ob prisotnosti kisika povzroči molekularne poškodbe, kar se navzven kaže kot fizični razpad materiala. Odvržena oksidativno razpadljiva plastika v okolju torej razpade na majhne delce, žal pa s tem prispeva k nastanku mikroplastike. Nadaljnji razpad do molekularnih velikosti, ki bi jih lahko biološko razgradili mikroorganizmi, traja še relativno dolgo in za sedaj proces še ni dovolj raziskan, da bi lahko govorili o oksidativno biorazgradljivi plastiki. Biorazgradnja s priznanimi standardnimi metodami namreč ni bila dokazana. Kljub temu oksidativno razpadljivo plastiko tržijo kot okolju prijazno in cenovno učinkovito alternativo običajnim plastikam, pogosto pa jo imenujejo tudi okso biorazgradljiva plastika, kar je napačno in zavajajoče.

Oksidativno razpadljiva plastika temelji na običajnih (konvencionalnih) plastičnih materialih, kot so polietilen, polipropilen, polistiren in polietilen tereftalat, katerim so dodani katalizatorji oksidacije. Slednji so lahko, glede na vrsto, aktivirani z UV svetlobo, toploto ali s kombinacijo obeh dejavnikov. Katalizirajo vezavo kisika oz. oksidacijo polimerne verige zato je za njihovo delovanje potrebna prisotnost kisika. Oksidacija najprej povzroči nastanek karbonilnih funkcionalnih skupin in v nadaljnjem koraku tudi nastanek karboksilnih skupin, čemur sledi cepitev sintetičnih polimernih verig. Kemijske spremembe lahko sledimo preko povečevanja mase (zaradi vezave kisika) oz. preko nižanja povprečnih molskih mas (zaradi cepitev verig). Krajše polimerne (oz. oligomerne) verige naj bi v tem procesu postale biorazgradljive (European Bioplastics, 2009). Običajno so katalizatorji oksidacije kovinske soli karboksilnih kislin ali ditiokarbamatov na osnovi prehodnih kovin (Thomas N. in sod., 2010), od katerih so najpogostejše uporabljene kovine kobalt, železo, mangan in nikelj. Za embalažne materiale najpogostejše uporabljajo kobaltove soli (Denonick in De Wilde, 2013). Katalizatorji oksidacije so plastiki dodani v nizkih koncentracijah (1 – 5 masnih %). Ti dodatki v običajni plastiki naj bi predstavljali bolj ekonomično pot do razgradljivosti kot biorazgradljivi plastični materiali, saj se cena sintetičnemu polimeru s katalizatorjem oksidacije, dvigne le za 10 - 20 % (Ojeda T. in sod., 2009). Poleg omenjenih dodatkov, zgoraj opisani plastični polimeri vsebujejo tudi stabilizatorje (antioksidanti in UV absorberji), ki so dodani, da preprečujejo prerano propadanje materiala. Da ne bi prišlo do prezgodnjega neželenega razpada, so pomembni tudi pogoji shranjevanja te plastike (European Bioplastics, 2009). Za večino izdelkov, na primer za uporabo v kmetijstvu, je namreč zelo pomembno, da material določen čas ohrani prvotne mehanske lastnosti (Roy P. in sod., 2011).

Iz oksidativno razpadljive plastike izdelujejo predvsem nosilne vrečke, vreče za odpadke, rokavice, termoskrčljive folije, lončke, različne embalaže in talna pokrivala (Thomas N. in sod., 2010).

Večina oksidativno razpadljivih izdelkov je iz polietilena, katerega odlikujejo biološka in kemijska inertnost, dobre mehanske lastnosti, nizki proizvodni stroški in tudi visoka energetska učinkovitost. Največ pomislov, ki zadevajo uporabo in odlaganje oksidativno razpadljive plastike, se nanaša na nastajanje in širjenje obstojnih mikroplastičnih delcev, drugih razpadnih produktov ter na dodatke v plastiki in njihov vpliv na okolje in končno, na njihovo vprašljivo občutljivost za biorazgradnjo (Roy P. in sod., 2011).

Na trgu so se oksidativno razpadljivi izdelki pojavili v osemdesetih letih prejšnjega stoletja (Yashchuk O. in sod., 2012).

2.3 Polietilen

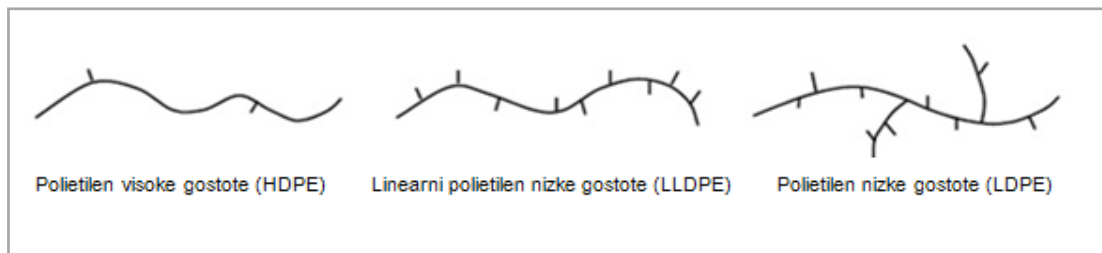
Marca leta 1933 so britanski kemiki pri raziskovanju temeljnih vprašanj kinetike reakcij pri zelo visokih tlakih, odkrili polietilen (Andrady in Neal, 2009). Pred poskusom so menili, da je eten premalo reaktiven za polimerizacijo, zato je bela voskasta snov z empirično formulo CH_2 , nastala v avtoklavu med reakcijo benzaldehida in etena, zelo presenetila. Prva industrijska proizvodnja tega polimera leta 1939, je znašala 100 ton (Atkins P. in sod., 1998: 262). Proizvodnja polietilena je močno porasla po odkritju Ziegler-Natta katalizatorjev, ki omogočajo sintezo pri nižjih tlakih, kar je bistveno poenostavilo in pocenilo proces.

Polietilen (PE) včasih poimenovan tudi kot polieten je semi-kristaliničen termoplastičen polimer (Akatherm, 2011: 19), sestavljen iz ponavljajočih se $-\text{CH}_2-$ enot (Atkins P. W. in sod., 1998: 263). Sestoji iz 85,7 % ogljika in 14,3 % vodika z majhnimi odstopanji zaradi različne razvejanosti (Boettner E. in sod., 1973). Polietilen je material z odličnimi lastnostmi in vsestransko možnostjo uporabe. Je močan, a lahek ($0,925 \text{ g/cm}^3 - 0,965 \text{ g/cm}^3$), rahlo elastičen in toplotno izolativen ter električno neprevoden (Akatherm, 2011: 20). Je kemijsko odporen na razredčene kisline in baze, raztopine soli, vodo, estre in olja. Neodporen je na močna oksidacijska sredstva in halogenirana topila. Pod vplivom UV sevanja sončne svetlobe, v primerjavi z drugimi polimeri, razpada relativno hitro, a za potrebe biorazgradnje še vedno mnogo prepočasi (Polimerni materiali - učno gradivo). Tanek je lahko prozoren in brezbarven, debelejši profili pa so po navadi neprosojni in umazano bele barve (PlasticsEurope, 2012). Od vseh ogljikovodikovih polimerov ima polietilen najpreprostejšo strukturo in največje razmerje med vodikom in ogljikom v ogrodju. Večina komercialnih oblik polietilena vsebuje dodatke, kot so stabilizatorji, antioksidanti, antistatiki, zamreževalna sredstva in zaviralci gorenja (Paabo in Levin, 1987).

Poznamo več različnih vrst polietilena, ki se razlikujejo po molekularni strukturi, porazdelitvi molekulske mase in gostoti (Paabo in Levin, 1987). Vse te lastnosti so odvisne od pogojev proizvodnega procesa. Glede na različne tlake, temperature in katalizatorje v postopku pridobivanja, lahko dobimo linearni polietilen nizke gostote (LLDPE) z gostoto $0,925 \text{ g/cm}^3$, polietilen nizke gostote (LDPE) z gostoto $0,930 - 0,935 \text{ g/cm}^3$, polietilen srednje gostote (MDPE) z gostoto $0,930 - 0,945 \text{ g/cm}^3$ in polietilen visoke gostote (HDPE) z gostoto $0,945 - 0,965 \text{ g/cm}^3$ (Andrady in Neal, 2009).

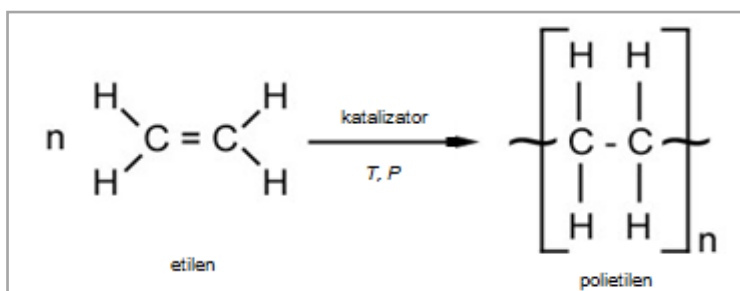
Osnovna razlika med vrstami je stopnja in pravilnost razporeditve stranskih verig (Furukawa T. in sod., 2006), pri čemer govorimo o naključno ali redno ponavljajočih se metilnih skupinah (Rijavec T., 2000). HDPE je skoraj linearen in ima zelo malo kratkih, stranskih verig (*Slika 2, skrajno levo*), medtem ko je LDPE zelo razvejan in ima naključno ponavljajoče se stranske verige različnih dolžin (*Slika 2, skrajno desno*) (Furukawa T. in sod., 2006), kar imenujemo ataktična zgradba, ki je posledica radikalske polimerizacije (Atkins P. in sod., 1998: 263). Za LLDPE je po drugi strani značilna razvejana veriga, s stranskimi verigami rednih dolžin (dva, štiri ali šest ogljikovih atomov), ki se pojavljajo v rednih intervalih (*Slika 2, sredina*) (Furukawa T. in sod., 2006). Te strukturne razlike se neposredno odražajo v mehanskih in fizikalnih lastnostih polimerov, kot sta na primer tališče in kristaliničnost. LDPE ima nizko kristaliničnost ($< 60 \%$) in molekulsko maso $4 \times 10^5 \text{ g/mol}$, HDPE pa je visoko

kristaliničen (~90 %) in ima molekulsko maso vse do 3×10^6 g/mol. HDPE je toplotno obstojnejši, saj so sekundarne C-H vezi močnejše kot terciarne (Paabo in Levin, 1987).



Slika 2: Shematski prikaz razvejanosti različnih vrst polietilena (prirejeno po Toyo Heisei Polymer, 2012)

Polietilen lahko s polimerizacijo etena pridobimo na več načinov. Pri temperaturi 190 °C in tlaku okoli 1500 barov, ob prisotnosti sledov kisika pridobimo polietilen nizke gostote. Opisano reakcijo imenujemo radikalna polimerizacija (Atkins P. in sod., 1998: 263). Polietilen visoke gostote proizvajajo s postopkom katalitične polimerizacije etilenskega plina pri povišani temperaturi in tlaku, z uporabo Ziegler-Natta katalizatorjev (Slika 3) (Paabo in Levin, 1987). Tako nastali produkt vsebuje manj razvejanih verig kot tisti, ki nastane pri postopkih z višjim tlakom. Verige so tesneje zložene, zato je tak polietilen gostejši in bolj žilav ter ima višjo stopnjo kristaliničnosti (Atkins P. in sod., 1998: 263).



Slika 3: Shema nastanka polietilena iz etena (povzeto po Paabo in Levin, 1987: 55)

LDPE in LLDPE predstavljata 17,5 % vsega uporabljenega polietilena, uporabljajo pa ju za izdelavo plastičnih filmov (folij) in izolacij. Tako imenovane pihane embalaže, kot so sodi, zabojniki in kantice, večinoma izdelujejo iz HDPE, poleg teh, pa poznamo še brizgane embalaže, katere na trgu najdemo v obliki posodic in veder ter lončkov in embalaž za detergente. Izdelki iz LLDPE in LDPE so širše uporabljeni, saj jih srečamo v obliki mnogo bolj potrošniških izdelkov, kot so na primer vrečke in folije vseh mogočih debelin in velikosti, talna pokrivala in termoskrčljive folije. Polietilen je široko uporabljen tudi za namakalne, vodovodne, kanalizacijske, plinske in zaščitne cevi ter kot izolacijski material v električnih kablji (Andrady in Neal, 2009).

V Evropi smo leta 2012 porabili 13,541 ton polietilena, kar predstavlja 29,5 % porabe vseh vrst plastičnih materialov in ga po porabi uvršča na prvo mesto. To dejstvo bi lahko povezali s podatkom, da je na trgu plastike v Evropi največje povpraševanje ravno po embalaži, za katero se v večini uporablja polietilen. Glede na leto 2011 je poraba vseh vrst polietilena malce upadla (Plastics - the Facts, 2013).

2.4 Plastični materiali v okolju

2.4.1 Kopičenje

S porastom porabe plastike in odpornostjo le-te na razgradnjo, postaja kopičenje plastičnih materialov v okolju nevarnost globalnih razsežnosti (Webb H. in sod., 2012). Študije obalnih in morskih ekosistemov ne kažejo enakomerno naraščajočega kopičenja plastičnih odpadkov (makroplastike), temveč poročajo o trendu padanja in naraščanja. Povprečna velikost plastičnih delcev v okolju se zmanjšuje, s čimer pa se večajo količine in razsežnosti mikroplastike (Barnes D. in sod., 2009).

Odpadna plastika se kopiči v oceanih, na odprtem morju ter v kopenskih okoljih in na številnih obalah. Po do sedaj zbranih podatkih je, zaradi večje poseljenosti, največ odpadne plastike nakopičene na severni polobli, natančneje v bližini večjih urbanih središč, v morjih, ki so z ožinami ločena od oceanov in na mejah, kjer se srečata dve različni vodni masi (Barnes D. in sod., 2009). Plastični odpadki so v morja večinoma vneseni pri obali in potujejo proti odprtemu morju, onesnaženje pa se razteza od polov proti ekvatorju (Thompson R. in sod., 2009).

2.4.2 Razgradnja polimerov

Razgradnja (degradacija) je skupek nepovratnih kemijskih reakcij, ki povzročijo kemijske spremembe na polimerni verigi in na makroskopskem nivoju fizični razpad polimera oz. fragmentacijo. Slednje opazimo kot zmanjšanje povprečne molekulske mase polimera in poslabšanje mehanskih lastnosti materiala. Sprememba mehanskih lastnosti se kaže predvsem kot zmanjšanje trdnosti in raztezka ob pretrgu, poslabšanje elastičnosti in večanje krhkosti materiala. Sočasno pride tudi do povečane stopnje kristaliničnosti in sprememb funkcionalnih skupin (Rijavec T., 2000). Pri oksidaciji nastanejo značilne karbonilne skupine. V materialu se njihova koncentracija z oksidacijo materiala povečuje, določimo pa jo s karbonilnim indeksom.

Med razgradne procese uvrščamo:

- biološko razgradnjo (tudi biorazgradnjo), ki jo povzroči delovanje živih organizmov
- fotorazgradnjo, inducirano z delovanjem svetlobe
- termooksidativno razgradnjo, ki poteka ob prisotnosti kisika in povišane temperature
- hidrolitično razgradnjo, ki povzroči cepitev vezi v prisotnosti vode
- termično razgradnjo, ki poteka pri visokih temperaturah in predstavlja edini razgradni mehanizem, ki sam po sebi ne povzroči razkroja plastičnih materialov v okolju (Andrady A., 2011).

Pri fotorazgradnji gre za neposredni vpliv ultravijoličnega (UV) in delno vidnega dela sončne svetlobe na polimerne molekule. Kadar fotokemične radicalske reakcije potekajo ob prisotnosti kisika govorimo o fotooksidaciji (Rijavec T., 2000). Fotorazgradna reakcija je sprožena, ko molekula absorbira dovolj energije (aktivacijska energija ali energija cepitve vezi) (Rånby in Rabek, 1975). Energija molekule se pri absorpciji poveča za vrednost energije fotona oz. elektromagnetnega valovanja. Absorpcijski spekter predstavlja absorpcijsko sposobnost snovi v odvisnosti od valovne dolžine svetlobe, ki je ključna za vpliv svetlobe (Rijavec T., 2000).

Ko energijska raven absorbirane ultravijolične svetlobe doseže vrednost aktivacijske energije za razcep vezi, molekule reaktanta homolitsko disociirajo, pri čemer se tvorijo prosti radikali (Rånby in Rabek, 1975). To je začetek niza fotokemičnih reakcij, s katerimi, ob prisotnosti kisika, preko številnih vmesnih produktov, pride do oksidacije in cepitve polimernih verig ter razpada materiala na manjše delce. V postopku nastanejo oksidirani nizkomolekularni oligomeri (Nowak B. in sod., 2012). Skupaj z okoljskimi dejavniki na fotorazgradnjo polimerov vplivajo tudi dodatki, ki so občutljivi na ultravijolično svetlobo, kot so barvila, antistatična in matirna sredstva, pa tudi ostanki pri sintezi uporabljenih kovinskih katalizatorjev. Na fotokemične reakcije pomembno vplivata tudi vsebnost stabilizatorjev in nadmolekulska struktura polimera, saj velja, da je bolj kristalinična snov odpornejša proti oksidativnemu razpadu. Pomembna je tudi specifična površina (Rijavec T., 2000). Ostali tipi razpadnih procesov so nekaj redov velikosti počasnejši od oksidacije, inducirane s svetlobnim sevanjem (Andrady A., 2011). Pri termooksidativni razgradnji razpad polimera poteka zaradi izpostavljenosti višjim temperaturam ob prisotnosti kisika, sam proces pa je zelo podoben fotorazgradnji, le aktivacijska energija je drugačnega izvora. Fotokemijske reakcije potekajo le na površini polimernega delca, medtem ko termooksidativne reakcije delujejo na celotno maso izpostavljenega materiala, kar je glavna razlika med omenjenima postopkoma. Naslednji mehanizem razgradnje polimerov je hidroliza, njen potek pa je močno odvisen od strukture polimera, saj mora ta biti primeren za reakcije z vodo (Nowak B. in sod., 2012).

Ko se molekulska masa zaradi vpliva faktorjev nežive narave dovolj zmanjša, lahko, v kolikor je kemijska struktura polimera primerna, v postopku biorazgradnje, material presnovijo mikroorganizmi. Mikroorganizmi material »zaužijejo« in presnovijo, za to pa morajo plastične delce prepoznati kot vir hrane. Ta proces v katerem mikroorganizmi organski ogljik iz polimera pretvorijo v anorganski ogljik v ogljikovem dioksidu, se imenuje mineralizacija (Bioplastics - Opportunity for the future, 2013). Za začetek biorazgradnje so ključni: nizka molekulska masa, povečana hidrofilnost razpadlih delcev (Arutchev J. in sod., 2008) in nastanek karbonilnih skupin (Yamada-Onodera K. in sod., 2001). Vsi nastanejo kot rezultat fotorazgradnje. Dokler je molekulska masa polimera previsoka, molekule ne morejo vstopiti v celice mikroorganizmov, če pa je delec izrazito hidrofobne narave, lahko omejuje delovanje mikroorganizma in encimsko aktivnost. Na skupino vključenih organizmov in biorazgradne mehanizme vplivajo predvsem okoljski pogoji in kemijska struktura polimera. Stabilizatorji, antioksidanti in ostali dodatki v plastičnih materialih, lahko upočasnjujejo proces, če so za mikroorganizme strupeni, pa lahko biorazgradnjo tudi onemogočijo (Arutchev J. in sod., 2008). Biorazgradljive materiale delimo v dve skupini: takšne, ki so občutljivi na biorazgradnjo že sami po sebi, saj njihova kemijska struktura omogoča neposredno delovanje encimov, in tiste, ki postanejo občutljivi na omenjeni mehanizem šele po delovanju enega ali več fizikalnih in/ali kemičnih procesov (Ojeda T. in sod., 2009).

2.4.2.1 Razgradnja polietilena

Polietilen v čisti obliki močno absorbira ultravijolično svetlobo valovne dolžine pod 290 nm, ki pa ni prisotna v spektru sončne svetlobe, ki doseže površino Zemlje (Rijavec T., 2000). Posledično bi torej moral biti polietilen na sončni svetlobi popolnoma stabilen, kar pa ne drži. Fotorazgradni procesi se pri tem materialu namreč začnejo že pri izpostavljenosti svetlobi, ki ima valovno dolžino nad 300 nm. Ultravijolična svetloba lahko na polietilen deluje zaradi prisotnosti maloštevilnih karbonilnih skupin vzdolž polimerne verige. Te so prisotne zaradi različnih nenadzorovanih reakcij med procesom sinteze polimera in predelave plastičnega materiala, pojavljajo pa se

predvsem v manj urejenem, amorfem področju polimera, kjer je mogoča difuzija molekul kisika. Z vsebnostjo karbonilnih skupin se absorpcijski pas polietilena pomakne od manj kot 290 nm k daljšim valovnim dolžinam (Rånby in Rabek, 1975). Odpornost polietilena na razgradnjo sicer izhaja iz visoke molekulske mase in prisotnosti nepolarnih vezi ter semi-kristalinične zgradbe. Večina teh materialov vsebuje tudi različne stabilizatorje, ki še dodatno zmanjšajo občutljivost polimera za razgradnjo (Roy P. in sod., 2011).

Splošno gledano, se torej razgradnja polietilena začne na absorptivno občutljivejših mestih makromolekulske zgradbe. Z nadaljnjimi reakcijskimi mehanizmi se razcepijo verige, kar vodi do poslabšanja mehanskih lastnosti in končne fragmentacije polimera do produktov nižjih molekulskih mas. Možne razpadne produkte polietilena predstavljajo alkani, alkeni, aldehidi, ketoni, alkoholi, mono in dikarboksilne kisline, laktoni, ketokisline in estri. Molekule, ki so dovolj majhne, lahko nadalje presnovijo mikroorganizmi (Roy P. in sod., 2011). Mikrobiološka razgradnja je pri polietilenskem oligomeru možna šele, ko molska masa znaša okoli 500 g/mol (Andrady A., 2011), celoten proces mineralizacije, pa lahko pri sintetičnih polimerih traja tudi nekaj sto let (Arutchelvi J. in sod., 2008). Raziskave potrjujejo, da je obseg mineralizacije veliko manjši pri običajnem polietilenu, kot pri polietilenu s katalizatorjem oksidacije, saj je slednji veliko občutljivejši na oksidacijo (Reddy M. in sod., 2008).

2.4.2.2 Razgradnja oksidativno razpadljive plastike

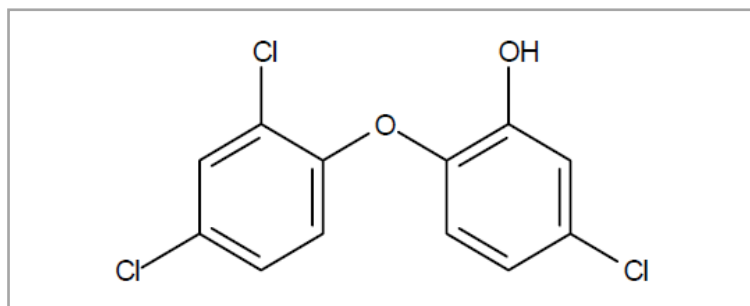
Dodatki v oksidativno razpadljivo plastiko katalizirajo razgradnjo vmesnih produktov, ki nastanejo v začetnih reakcijah, skozi katere se polimerna veriga razcepi pod vplivom delovanja toplote, atmosferskega kisika, UV svetlobe ali zaradi mehanskih obremenitev (Denonick in De Wilde, 2013). Ti vmesni produkti so hidroperoksidi, katerih razpad vodi do nadaljnje cepitve polimerne verige in nastanka oksidacijskih produktov z nizko molekulsko maso, kot so alkoholi, ketoni in karboksilne kisline (Jabukowicz in Enebro, 2012). Življenjska doba oksidativno razpadljive plastike, s poudarkom na ohranjanju mehanskih lastnosti, je nadzorovana z dodatkom antioksidantov in stabilizatorjev, ki v času obdelave in predvidene dobe uporabe, material ščitijo pred razpadom (Thomas N. in sod., 2010). Tako imenovani UV-ščiti delujejo kot površinska zaščita pred prodiranjem UV žarkov, UV-absorberji pa absorbirajo UV žarke in jih razpršijo v obliki sevanja nižje energije. HALS (Hinder Amine Light Stabilizers) delujejo kot lovci prostih radikalov, s čimer prekinejo verigo radikalskih reakcij (Rijavec T., 2000). Šele ko stabilizatorji zreagirajo in jih zmanjka, lahko dodatki pospešujejo oksidacijo polimera. Oksidativno razpadljiva plastika razpade, ko se molekulska masa zniža do približno 100.000 Da (Thomas N. in sod., 2010). Časovni okvir, v katerem v naravi poteče razgradnja materiala je nemogoče predvideti, ker je odvisen od okoljskih pogojev. Študije, ki so bile izvedene v skladu z mednarodnima standardoma EN 13432 in ASTM D6400 kažejo, da, glede na predpise, oksidativno razpadljiva plastika ni primerna za kompostiranje (Thomas N. in sod., 2010), saj ne izpolnjuje zahtev za tovrstno predelavo, ki so navedene v standardnih specifikacijah za kompostirno plastiko. Oksidativno razpadljiva plastika lahko povzroči tudi motnje v sistemih recikliranja plastike. Dodatki, ki jih vsebuje, namreč pristanejo v reciklatih in jih lahko destabilizirajo ter jim na ta način zmanjšajo vrednost. Za takšno plastiko bi bilo nujno vzpostaviti certificiranje v skladu s predpisanimi standardi (European Bioplastics, 2009). Kot najboljši način odstranjevanja uporabljenih oksidativno razpadljivih plastičnih izdelkov, ki še ne razpadajo, je v prvi vrsti priporočena ponovna uporaba in nato recikliranje (Thomas N. in sod., 2010).

2.5 Triklosan

Triklosan je klorirana aromatska spojina (Dye C. in sod., 2007), s kemijskim imenom 5-kloro-2-(2,4-diklorofenoksi)fenol (Ricart M. in sod., 2010), empirično formulo $C_{12}H_7Cl_3O_2$ (SCCP, 2009: 6) in molekulsko maso 289,55 g/mol (Dann in Hontela, 2011). Že od leta 1968 je v uporabi kot konzervans in antimikrobno sredstvo za različne potrošniške izdelke. Pod tržnim imenom je znan tudi kot Irgasan DP300, Microban in Biofresh (Bedoux G. in sod., 2012).

2.5.1 Fizikalno kemijske lastnosti

Triklosan je v trdni obliki bel ali umazano bel kristalinični prah, s komaj zaznavnim vonjem. Je stabilna lipofilna spojina z vreliščem med 280 in 290 °C ter tališčem med 54 in 57 °C (Dann in Hontela, 2011), za katero porazdelitveni koeficient med oktanolom in vodo znaša 4,8 pri nevtralnem pH (Ricart M. in sod., 2010). Triklosan je slabo topen v vodi (10 do 40 mg/L pri sobni temperaturi) in dobro topen v mnogih organskih topilih (Dann in Hontela, 2011), vrednost porazdelitvenega koeficienta med organskimi topili in vodo za triklosan znaša 3,4 – 4,0 (Bedoux G. in sod., 2012). V n-heksanu se topi 8500-krat bolj kot v vodi (SCCP, 2009: 8). Triklosan je šibka kislina z vrednostjo disociacijske konstante kisline 8,1 (Singer H. in sod., 2002). Je hidrolitično precej stabilen (Singer H. in sod., 2002), označujeta pa ga tudi termična in kemijska stabilnost (Schweizer H., 2001). Na *Sliki 4* je prikazana kemijska struktura triklosana.



Slika 4: Kemijska struktura triklosana (SCCP, 2009: 6)

2.5.2 Uporaba

Triklosan so odkrili pred več kot 40 leti, množično pa je v uporabi zadnjih 25 let (Dann in Hontela, 2011), kar je posledica protimikrobne učinkovitosti in preproste uporabe v raztopinah in v trdnih snoveh (Singer H. in sod., 2002). V času od leta 1992 do 1999 je bilo na tržišču dostopnih okoli 700 antibakterijskih izdelkov, od katerih je kot aktivno sredstvo večina vsebovala triklosan (Dann in Hontela, 2011). Poraba triklosana je leta 2006 v Evropi znašala približno 450 ton. Kar 85 % ga porabimo v izdelkih za osebno nego, 5 % za tekstil, ostalo pa za plastične materiale in izdelke v stiku z živili (Bedoux G. in sod., 2012).

Triklosan je antibakterijska učinkovina, ki jo najdemo predvsem v izdelkih za higieno kot so trda in tekoča mila, deodoranti, izdelki za nego kože in nego stopal, ličila in izdelki za ustno higieno. Uporabo triklosana v kozmetičnih in higienskih pripravkih, v koncentracijah do 0,3 %, je leta 1986 odobrila Evropska skupnost v kozmetični direktivi

(SCCP, 2009: 9). Kot antimikrobno sredstvo triklosan najdemo tudi v tekstilu (na primer v športnih oblačilih) in v plastičnih materialih, kot so ščetke in razne posode. Za uporabo v vlaknih in plastiki je primeren, ker se lahko vključi v material, iz katerega se nato daljše časovno obdobje počasi izloča (Dye C. in sod., 2007), prav tako pa je za vključitev v plastične materiale pomembna tudi njegova termična stabilnost (Schweizer H., 2001). Mejna količina triklosana v materialih v stiku z živili, je po oceni Znanstvenega odbora za prehrano (SCF), 5 mg/kg živila (SCCP, 2009: 9).

Triklosan je eden od biocidov iz skupine bisfenolov (Schweizer H., 2001). Biocid je aktivna kemijska snov, ki nadzira rast ali povzroči smrt bakterij, gliv, protozojev in virusov. Med biocidne proizvode uvrščamo dezinfekcijska sredstva, antiseptike in kemikalije, ki se uporabljajo kot konzervansi proizvodov in materialov (SCCS, 2010: 14).

Triklosan večinoma deluje antibakterijsko, ima pa tudi protiglivične in protivirusne učinke (Schweizer H., 2001). Kot baktericid ciljno zavira sintezo maščobnih kislin z inhibicijo delovanja encima enoil-ACP reduktaze (Ricart M. in sod., 2010) v gram negativnih, gram pozitivnih in mikobakterijah (Schweizer H., 2001). Na bakterijske spore ne vpliva (Dann in Hontela, 2011).

Uporabo triklosana urejata tako EPA (Environmental protection agency) kot FDA (Food and drug administration). EPA določa uporabo triklosana v obliki pesticida, medtem ko FDA ureja nepesticidno uporabo (Bedoux G. in sod., 2012).

2.5.3 Toksikologija

Izrazita hidrofobnost povzroča kopičenje triklosana v maščobnih tkivih, zaradi česar obstaja povečano tveganje za kronične in akutne učinke. Našli so ga v sladkovodnih organizmih nižjih prehranjevalnih ravni, kot so alge raki in ribe, ter v človeku, natančneje v urinu, materinem mleku, krvni plazmi in serumu. Prav tako so ta biocid našli tudi v mnogih drugih kopenskih in vodnih organizmih. Dokazano povzroča citotoksične, genotoksične in endokrine motnje, nevarnost pa predstavlja tudi možnost širjenja z nižjih na višje prehranjevalne ravni (Bedoux G. in sod., 2012). Podatki o razpadu triklosana, koncentracijah razpadnih produktov triklosana v okolju, bioakumulativnosti, toksičnosti in ekotoksičnosti le-teh ter medsebojnem delovanju in učinkih na plod, so za sedaj še pomanjkljivi. Zaradi tega bo šele po nadaljnjih študijah mogoče natančneje opredeliti možno nevarnost triklosana, sproščenega v okolje (Bedoux G. in sod., 2012).

2.5.4 Vnos in nahajanje v okolju

Kar 96 % triklosana, ki se nahaja v potrošniških izdelkih, sčasoma speremo v odtok (Dann in Hontela, 2011). Odpadne vode se nato, preko kanalizacijskega sistema, v kolikor je ta urejen, čistijo v čistilnih napravah (Carsten von der Ohe P. in sod., 2012). Slednje so pri odstranjevanju triklosana na splošno zelo učinkovite, vendar pa manjši odstotek spojine vseeno pride tudi v površinske vode z iztokom obdelanih odpadnih voda. Triklosan se biološko razgradi v aerobnih pogojih, kar pa ne velja za anaerobne postopke (Dann in Hontela, 2011). Zaradi nizke topnosti v vodi se triklosan hitro adsorbira na trdne delce in se tako kopiči v sedimentih, zaradi česar je vsebnost triklosana v blatu iz čistilnih naprav večja pri anaerobni obdelavi (SCCS, 2010: 21). V kolikor gospodinjstvo nima urejenega kanalizacijskega sistema, se triklosan v

površinske vode izloči neposredno. Pomemben vir vstopa te spojine v okolje je tudi blato iz čistilnih naprav in biološki trdni materiali, ki so možen adsorbent za obravnavani biocid. Slednji se iz teh lahko desorbira, razširi v prst, od tod pa neposredno (z izluževanjem) ali posredno (z odtekanjem v površinske vode) pride v podtalnico, vodovodni sistem in posledično tudi v pitno vodo (Bedoux G. in sod., 2012). Težnjo triklosana za vezavo na organske molekule pripisujemo relativno visokemu porazdelitvenemu koeficientu med oktanolom in vodo (Rule K. in sod., 2005).

Triklosan obravnavamo kot vseobsegajoče onesnaževalo, prisotno v mnogih sistemih, vključujoč vodna okolja (jezera, reke, obalne in priobalne vode), podtalnico, prst, sedimente in blato, prah, pa tudi žive organizme. Količine triklosana, ki ga v človeški organizem vnesemo preko pitne vode, ne predstavljajo tveganja, saj so precej nižje od ocenjene referenčne neškodljive količine (McMahon T., 2008: 9). Skrb vzbujajoči so obstojnejši in bolj strupeni razpadni produkti in spojine, ki nastanejo pri reakciji s klorom v vodovodni vodi (Bedoux G. in sod., 2012).

2.5.5 Razpadni produkti

Triklosan je kemijsko, hidrolitično in termično stabilna spojina, ki pa se v okolju vseeno hitro razgradi s procesom fotorazgradnje (SCCS, 2010: 20). Reagira s klorom in ozonom, poleg tega pa je občutljiv tudi na biorazgradnjo v aerobnih pogojih (Bedoux G. in sod., 2012).

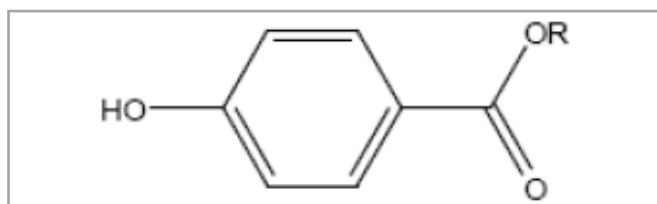
Razpadne produkte, ki nastajajo med potekom razgradnje triklosana, lahko, glede na proces in kemijsko strukturo, uvrstimo v pet razredov. V prvi razred uvrščamo tetraklosan in pentaklosan, nastala pri izpostavitvi triklosana kloru, ki je v nizkih koncentracijah prisoten tudi v pitni vodi. Iz teh dveh spojin nastanejo stabilnejši produkti (klorirani fenoli): 2,4-diklorofenol in 2,4,6-triklorofenol. Slednja dva predstavljata možna prekursorja za poliklorirane dibenzo-p-dioksine in poliklorirane dibenzofurane, ki so v okolju poznani kot zelo obstojna onesnaževala in oblikujejo naslednji razred. Te spojine so v mnogih študijah prepoznali kot stranske produkte, nastale pri fotorazgradnji triklosana (Bedoux G. in sod., 2012). Pretvorba triklosana v dioksine je odvisna od pH vrednosti vode, ki je izpostavljena sončnemu sevanju in valovne dolžine sevanja (Dann in Hontela, 2010). Najpogostejša poliklorodibenzo-p-dioksina sta 2,8- in 2,7 diklorodibenzo-p-dioksin. Tretji razred sestavljajo klorohidroksidifenil etri, nastali s fotorazgradnjo ter hidroksikinoni in kinontriklosani, nastali s fotokatalitično oksidacijo. Te organske spojine so v vodi, obsevani z naravno svetlobo, nestabilne, in predstavljajo prekursorje za 2,4-diklorofenol in monoklorofenol. 2,4-diklorofenol je najpogostejši razpadni produkt triklosana in nastaja v največjih količinah pri fotokatalitični oksidaciji, fotolizi in kloriranju (Bedoux G. in sod., 2012). Četrty razred oblikujejo derivati klorofenolov in kloroformi. Tako kot tudi vsi ostali fenoli, triklosan v vodi ali v potrošniških izdelkih, reagira s prostim klorom ali kloraminom, pri čemer nastane kloroform in ostali klorirani produkti. Pretvorba je odvisna od vrednosti pH in temperature. Z višjimi temperaturami se povečuje nastajanje kloroforma (Dann in Hontela, 2010). Peti razred oblikuje lipofilni derivat triklosana, metil triklosan (Bedoux G. in sod., 2012). Slednji nastaja pri biološki razgradnji obravnavanega biocida in je fotolitsko in biodegradacijsko odporen ter bioakumulativen, zaradi česar je v okolju še bolj stabilen od samega triklosana (Dann in Hontela, 2010).

2.6 Paraben

Parabeni so alkilni estri p-hidroksibenzojske kisline (SCCP, 2006: 3). Ta generični izraz običajno označuje skupino glavnih parabenov, ki so metilparaben, etilparaben, propilparaben in butilparaben (Kirchhof in de Gannes, 2013). Že desetletja jih uporabljamo kot konzervanse v hrani, zdravilih in kozmetiki ter v izdelkih za osebno nego (Survey of parabens, 2013: 12).

2.6.1 Fizikalno kemijske lastnosti

Parabeni pri sobni temperaturi tvorijo brezbarvne kristale (Nasri B. in sod., 2011: 5) ali pa bel kristalinični prah, brez vonja in okusa (Andersen A., 2008). So relativno stabilne in nehlapne spojine (Nasri B. in sod., 2011: 5), za katere je značilna dobra topnost v alkoholu, etru, glicerinu in propilen glikolu (Andersen A., 2008) ter slabša topnost v vodi, ki, na primer za metilparaben, znaša 2500 mg/L (Survey of parabens, 2013: 14). Še slabše kot v vodi je topen v heksanu (Solubility of methylparaben in organic solvents, 2014). Z naraščajočo dolžino alkilne verige, topnost v vodi pada. Parabeni so higroskopični. V mrzli in vroči vodi, pa tudi v kislih raztopinah, so hidrolitično stabilni, pri čemer odpornost na hidrolizo narašča z večanjem dolžine alkilne verige (Andersen A., 2008). Molekulska masa je nizka in znaša od 152,15 g/mol za metilparaben, do 194,23 g/mol za butilparaben. Na *Sliki 5* je prikazana splošna kemijska struktura parabenov, pri čemer R predstavlja alkilne verige, ki so: metil (CH_3) za metilparaben, etil (C_2H_5) za etilparaben, propil (C_3H_7) za propilparaben in butil (C_4H_9) za butilparaben (Andersen A., 2008).



Slika 5: Splošna kemijska struktura parabenov (Nasri B. in sod., 2011: 5)

2.6.2 Uporaba

Parabene že več desetletij v največji meri uporabljamo kot protimikrobno sredstvo v številnih kozmetičnih izdelkih (Survey of parabens, 2013: 12) kot so mila, šamponi, deodoranti, zobne paste, ličila, kreme za zaščito pred soncem in drugi. Kot antimikrobne učinkovine se nahajajo tudi v farmacevtskih izdelkih in hrani (Nikolaou in Lofrano, 2012: 25). Prvič so jih uporabili leta 1924 v zdravilih (Andersen A., 2008). Množično uporabo lahko pripišemo stabilnosti, nizki alergenosti in predvsem dobri protimikrobni učinkovitosti (Liao C. in sod., 2013), pa tudi nizki ceni in majhni stopnji strupenosti (Crinnion W., 2010). Med vsemi parabeni sta najpogostejše uporabljena metilparaben, verjetno zaradi najvišje topnosti v vodi, in propilparaben (Gil E. in sod., 2012). Po Direktivi Sveta 76/768/EGS, ki ureja uporabo parabenov in njihovih soli v kozmetičnih izdelkih, največ izdelkov vsebuje do 0,4 % enega estra v končnem izdelku in do 0,8 % kombinacije estrov (SCCP, 2005: 3). Farmacevtski izdelki, ki lahko vsebujejo parabene, so anestetiki, tablete, sirupi in kontracepcijska sredstva. Uporabljene koncentracije se od izdelka do izdelka razlikujejo, vendar najvišje

vrednosti redko presegajo 1 %. Najvišja dovoljena vrednost metil- in propilparabena v hrani je 0,1 % (Andersen A., 2008).

Parabeni so antimikrobna sredstva in konzervansi, katerih učinkovitost narašča z dolžino alkilne verige (Darbre P. in sod., 2004), manjša pa se topnost v vodi. Ravno zaradi tega je v izdelkih najpogosteje prisoten konzervans, ki vsebuje kombinacijo 0,3 % metilparabena in 0,1 % propilparabena (Gil E. in sod., 2012). Antimikrobna sredstva so snovi, ki se uporabljajo za uničevanje ali zaviranje rasti škodljivih mikroorganizmov na neživih predmetih in površinah (Glaser A., 2004). Parabeni so uspešnejši pri delovanju proti gram pozitivnim bakterijam in glivam, kot proti gram negativnim bakterijam (Dolinar M. in sod., 2009), najbolje pa učinkujejo proti plesnim in kvasovkam (Ye X. in sod., 2006). Preprečevanje rasti bakterij pripisujejo zaviranju membranskega transporta amino in keto kislin, pomembnih za osnovne gradnike in oskrbo z energijo. Gre za glicin, alanin, arginin, asparaginsko kislino in druge. Pri določenih koncentracijah lahko parabeni vplivajo tudi na ostale celične funkcije, kot so na primer izraba kisika in rast (Sheu C in sod., 1975), pa nastanek sinteze DNA in RNA ali nekaterih ključnih encimov, kot sta na primer ATP-aza in fosfotransferaza (Valkova N. in sod. 2001).

2.6.3 Toksikologija

Akutni učinki parabenov niso tako zaskrbljujoči kot učinki, ki jih povzroči dolgoročna izpostavljenost raziskovanim onesnaževalom (Darbre P. in sod., 2004). Adsorpcija parabenov v organizem poteka preko kože ali oralno. Težavo predstavlja estrogeno delovanje, pri katerem se konzervans veže na receptor za estrogen, kar lahko povzroči moteno delovanje mitohondrijev (Crinnion W., 2010). Aktivnost se pri tem povečuje z daljšanjem alkilne verige, saj hidrofobnejše snovi tudi lažje prodrejo skozi kožo. Pri ljudeh so parabene našli v urinu, plazmi, serumu in mleku (Liao C. in sod., 2013). Čeprav živa bijta parabene hitro absorbirajo v krvni obtok, presnovijo in izločijo z urinom, so tako izvirno spojino kot tudi razpadni produkt parahidroksibenzojsko kislino, našli v tkivu tumorja dojke pri ženskah. Pojav parabenov v omenjenih tkivih so pripisali uporabi izdelkov proti potenju (Ma W. in sod., 2013). Parabeni so lahko tudi alergeni (Kirchhof in de Gannes, 2013), zaradi lipofilnosti pa je možna tudi bioakumulacija v maščobnih tkivih (Darbre P. in sod., 2004). Splošno gledano, metil- in etilparaben v primerjavi z butil- in propilparabenom, predstavljata veliko manjše tveganje za povzročitev endokrinih motenj (Survey of parabens, 2013: 43).

2.6.4 Vnos in nahajanje v okolju

Razširjenost parabenov v okolju je splošno gledano posledica množične uporabe in nizke stopnje razgradljivosti (Wille K. in sod., 2012). Večina komponent kozmetičnih izdelkov konča v odtoku, bodisi neposredno med uporabo (šamponi, mila, zobne paste) ali po uporabi (deodoranti, ličila) in nato, preko sistemov za čiščenje odpadnih voda, svojo pot nadaljujejo v površinske vode. Čistilne naprave z aerobno biološko razgradnjo sicer odstranijo parabene iz odpadnih voda, vendar ne v celoti (Nasri B. in sod., 2011: 3). Parabeni se v zrak in vodno okolje lahko sprostijo tudi neposredno med samo uporabo izdelkov (sončne kreme, pripravki za urejanje pričesk). V atmosferi se obravnavano onesnaževalo razgradi z reakcijo s fotokemično nastalimi hidroksilnimi radikali, pri čemer je razpolovna doba za to reakcijo v zraku ocenjena na 10 – 15 dni. V nizkih koncentracijah so parabeni nakopičeni tudi v blatu iz čistilnih naprav, s katerim se prav tako lahko razširijo v ekosisteme. V okolju naj bi se vsi parabeni sčasoma

biorazgradili. Hidroliza, zaradi hidrolitske stabilnosti, za odstranjevanje iz okolja, ni ključna. Obstojnejši in zaradi tega tudi bolj zaskrbljujoči so razpadni produkti parabenov (Survey of parabens, 2013: 38). Vsi glavni parabenii vsebujejo kromofore, ki absorbirajo svetlobo večje valovne dolžine od 290 nm, zaradi česar so občutljivi tudi na neposredno fotolizo s sončno svetlobo (Toxicology Data Network).

Parabeni se nahajajo v mnogih vodotokih, v katere zaidejo z iztoki obdelanih ali neobdelanih odpadnih voda. Najdemo jih v rekah in virih pitne vode. Prisotni so tudi v kmetijsko obdelani prsti, najverjetneje zaradi namakanja in gnojenja. Glede na raziskave se nahajajo celo v hišnem prahu. Na tržišču najdemo parabene sintetičnega izvora, za antimikrobne namene pa jih v naravi proizvajajo tudi nekatere rastline, kot so olive, borovnice, korenje in jagode ter mikrobi. V povprečju so koncentracije obravnavane spojine v okolju relativno nizke (Kirchhof in de Gannes, 2013). Iz virov pitne vode bi lahko parabene odstranjevali po naravni poti, s prehajanjem skozi tla, s čimer bi jih vsaj delno odstranili z reakcijami in procesi kot so kemijske reakcije, adsorpcija in biorazgradnja, privzele pa bi jih lahko tudi rastline (bioremediacija) (Nasri B. in sod., 2011: 3).

2.6.5 Razpadni produkti

Parabeni so hidrolitično stabilne spojine, ki se v okolju razgradijo s fotorazgradnjo in biorazgradnjo. Reagirajo tudi s klorom in ozonom.

Parabeni, pomešani s pitno vodo, pri reakciji s prostim klorom tvorijo halogenirane produkte, monoklorirane in diklorirane parabene, ki se, v primerjavi z izvorno spojino, biorazgrajujejo precej počasneje (González-Mariño I. in sod., 2011). V procesu ozonacije z reakcijo hidroksilacije nastane vrsta hidroksiliranih parabenov (Nasri B. in sod., 2011: 12). Med biološko razgradnjo se paraben sprva le prehodno pretvori v 4-hidroksibenzojsko kislino, ki se nadalje skoraj popolnoma v celoti pretvori v fenol (Valkova N. in sod., 2001).

2.7 Uporabljene metode

2.7.1 Adsorpcija in desorpcija

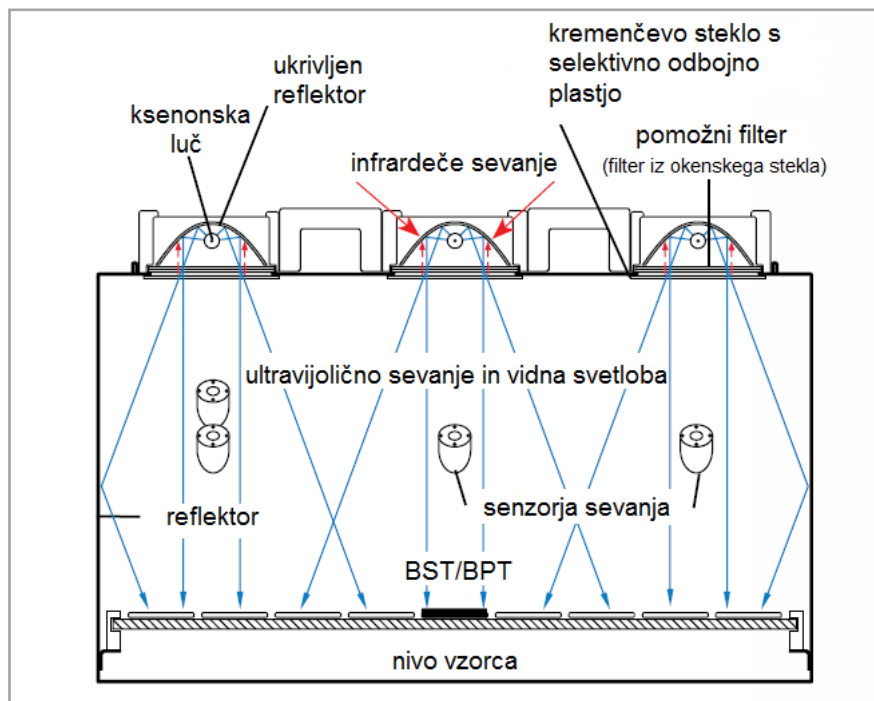
Adsorpcija je postopek vezave raztopljenih ali plinastih snovi na površino trdne snovi, ki poteče zaradi delovanja molekulskih sil. Zaradi velike specifične površine posebno močno adsorbirajo porozne snovi, kot je na primer aktivno oglje. Adsorpcija se z nižanjem temperature načeloma poveča, z višanjem pa upada. Adsorbirano snov imenujemo adsorbat, snov, ki adsorbira pa adsorbent. Sproščanje adsorbata s površine adsorbenta imenujemo desorpcija, ki predstavlja nasprotni pojav adsorpcije (Leksikon Cankarjeve založbe – Okolje, 1985: 10) Adsorpcijo sem uporabila za vezavo modelnih onesnaževal na izbrana materiala, z desorpcijo (v mojem primeru ekstrakcija trdno-tekoče) pa sem vezana adsorbata odstranila s površine adsorbentov.

2.7.2 Ekstrakcija

Ekstrakcija je metoda, ki jo uporabljamo za izolacijo in čiščenje spojin. Temelji na porazdelitvi spojine med dve fazi, ki je odvisna od topnosti spojine v posamezni fazi. Največkrat sta uporabljeni tako imenovani ekstrakcija tekoče-tekoče in ekstrakcija trdno-tekoče. Slednja predstavlja postopek, pri katerem s pomočjo topila izločimo želeno spojino iz trdne zmesi. Vzorce suspendiramo v primernem topilu, mešamo in nato s filtracijo ločimo trden preostanek od raztopine. Pri tem mora biti spojina, ki jo želimo izolirati, v topilu dobro topna, nečistoče pa netopne. Pri ekstrakciji tekoče-tekoče s pomočjo topila odstranimo raztopljeno komponento iz tekoče zmesi. Ločba temelji na razliki v topnosti sestavin zmesi v dveh topilih, ki se med seboj ne mešata. Po navadi uporabimo kombinacijo vode in enega od nepolarnih organskih topil, s čimer dosežemo selektiven prenos organske spojine iz vodne v organsko fazo, pri čemer ostanejo polarne in ionske komponente raztopljene v vodi. Učinkovitost metode je odvisna od porazdelitvenega koeficienta in števila ekstrakcij (Svete J., 1999: 51-53). Opisani metodi sem potrebovala pri pridobivanju vzorcev za analizo začetnih koncentracij vodnih raztopin modelnih onesnaževal in pri pridobivanju vzorcev za analizo količine adsorbiranih onesnaževal na plastiko.

2.7.3 Pospešeno staranje v UV termostatski komori

Za pospešeno staranje substratov sem uporabila UV termostatsko komoro Suntest (Slika 6), v kateri umetno ustvarjamo vremenske pogoje. Ta pristop nam omogoči, da pod nadzorovanimi pogoji osvetljenosti, temperature in vlažnosti v komori, pospešimo staranje izpostavljenih materialov.



Slika 6: Shematski prikaz UV termostatske komore SUNTEST, model XXL+ (prirejeno po ATLAS: Material testing solutions - katalog, 2011: 20)

2.7.4 Infrardeča (IR) spektroskopija

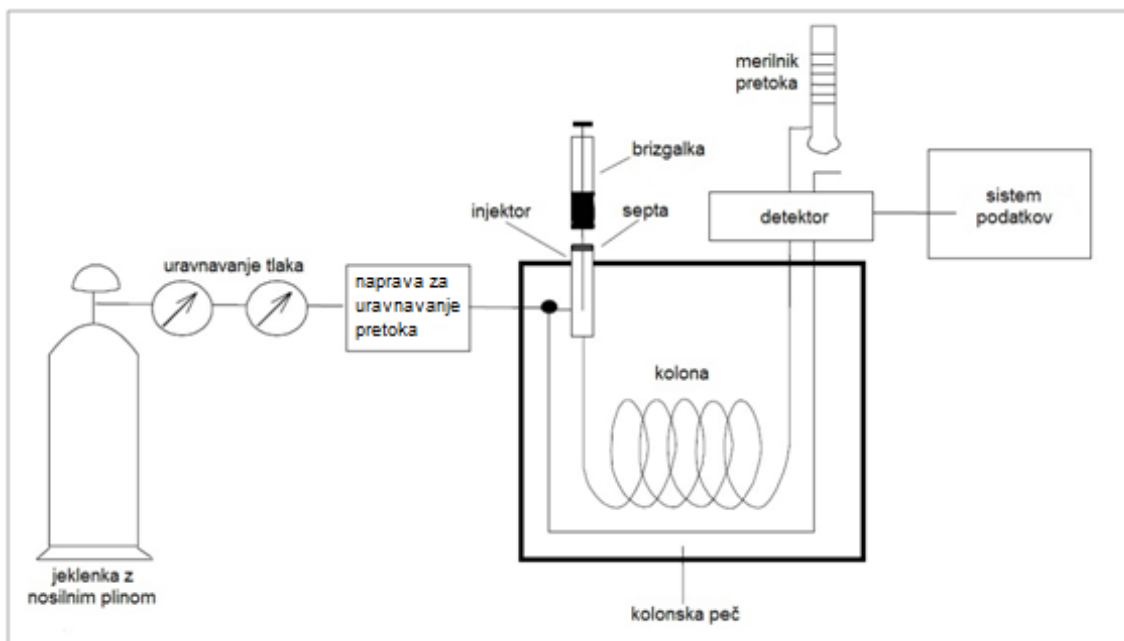
IR spektroskopija je zelo pogosto uporabljena spektroskopska tehnika za analizo polimerov (Snavely in Dubsky, 1996), pri kateri energijo, namesto z valovno dolžino, opišemo z valovnim številom v cm^{-1} . IR svetloba ima valovno število v območju od 10 cm^{-1} do 13.000 cm^{-1} (Sherman Hsu C., 1997: 249). Metodo uporabljamo predvsem za določanje prisotnosti značilnih funkcionalnih skupin v vzorcu, pri čemer različne funkcionalne skupine absorbirajo značilne frekvence IR-sevanja. Pomembna je tudi za ugotavljanje enakosti vzorca s spojino, katere sestava in struktura sta znani (Svete J., 1999: 70).

Pri temperaturah nad absolutno ničlo atomi v molekulah stalno vibrirajo in nihajo. Ko je frekvenca določenega gibanja enaka frekvenci IR sevanja, usmerjenega na molekulo, ta absorbira sevanje. IR spekter se ustvari, ko je zaznana sprememba v intenzivnosti prepuščene svetlobe (ali absorpcije). Večina instrumentov loči in meri IR sevanje z disperzivnim spektrometrom oziroma infrardečo spektroskopijo s Fourierovo transformacijo (FTIR). Podatki o absorpciji IR svetlobe so običajno predstavljeni v obliki spektra z valovno dolžino ali valovnim številom na x osi in absorpcijsko intenziteto (% prepuščene svetlobe) na y osi (Sherman Hsu C., 1997: 249).

2.7.5 Kromatografija

Kromatografija je analizna tehnika, pri kateri komponente analizirane mešanice najprej ločimo in nato na ustrezen način določimo njihovo identiteto in koncentracijo. Do ločitve komponent pride zaradi različne porazdelitve le-teh med stacionarno in mobilno fazo, pri čemer je slednja plin ali tekočina, ki se pomika skozi kromatografsko kolono, katera vsebuje stacionarno fazo. Na stacionarno fazo se komponente vežejo različno močno in se posledično na njej zadržijo različno dolgo. Spojina se med omenjeni fazi porazdeli glede na polarnost, hlapnost, in prisotnost določenih funkcionalnih skupin. Komponente mešanice, ki se ločijo na kromatografski koloni, ob različnih časih dosežejo detektor, signal pa je z detektorja voden na napravo za zapisovanje spremenljivih fizikalnih količin ali računalnik. Slednji naredi sliko signala detektorja v odvisnosti od časa, kar imenujemo kromatogram. Ob optimalni ločbi kromatogram kaže posamezne komponente kot ločene kromatografske vrhove (peaks), ki imajo v idealnem primeru obliko Gaußove krivulje. Ožji kot so vrhovi, boljša je separacija spojin (Susič R., 2001).

Kromatografske tehnike glede na vrsto mobilne faze delimo v dve skupini: plinska in tekočinska kromatografija. Plinska kromatografija je primerna za dovolj hlapne in termično stabilne spojine. Za mobilno fazo uporablja inertni plin (He , N_2 , H_2), stacionarna faza pa je nanescena na delcih polnila v steklenih ali kovinskih kolonah. Danes so v uporabi pretežno kapilarne kolone iz staljenega kremenca, s stacionarno fazo nanesceno na notranjo stran. Stacionarne faze se razlikujejo po polarnosti, mobilna faza pa naprej po koloni le prenaša komponente mešanice, ki se termično desorbirajo s stacionarne faze. Plinski kromatograf sestavljajo jeklenka z nosilnim plinom, injektor za vzorec, termostatisirana peč s kromatografsko kolono in detektor (*Slika 7*). Glavne vrste detektorjev za plinski kromatograf pa so detektor na toplotno prevodnost (TCD), plamensko-ionizacijski detektor (FID), dušik-fosforjev detektor (NPD) in detektor na zajetje elektronov (ECD) (Susič R., 2001).



Slika 7: Shematski prikaz plinskega kromatografa (prirejeno po Luterotti S., 2014: 212)

Izbira detektorja temelji predvsem na naravi ločenih komponent. Pri plamensko-ionizacijskem detektorju iztok iz kolone (vzorec z nosilnim plinom), pomešan z vodikom, v stiku z zrakom, reagira eksplozivno. Ustvari se plamen, ki ima dovolj energije, da ionizira molekule topljenca, ki imajo nizek ionizacijski potencial. Zgorevanje mešanice vodika in zraka zato proizvede zelo malo ionov, tako da se z zažigom nosilnega plina in vodika ustvarja konstanten signal. Ko pa so prisotne ogljik vsebujoče spojine, steče ionizacija, s katero se močno poveča električna prevodnost plamena. Nastali ioni se zbirajo na elektrodah, pri čemer je polariziran gorilnik običajno negativna elektroda, anoda pa je vodnik (žica ali mrežica), ki sega v vrh plamena. Na podlagi zaznanih ionov oz. tokov, detektor določi sestavo vzorca. Plamensko-ionizacijski detektor ima širok spekter uporabe, saj je skoraj univerzalni detektor za plinsko kromatografijo organskih spojin. To, združeno z visoko občutljivostjo, stabilnostjo, hitro odzivnostjo in širokim območjem linearnega odziva (10^7), je ta detektor zavihtelo na prvo mesto po uporabi (Jeffery G. in sod., 1989: 242).

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljene kemikalije in materiali

Pri laboratorijskem delu sem uporabljala naslednje snovi:

- polietilenska folija 1, debeline 0,05 mm, s strukturo A/B/A v sledeči sestavi materialov: A = LDPE (80 %) + LLDPE (20 %) in B = LDPE (91 %) + beli MB (9 %)*
- polietilenska folija 2, debeline 0,05 mm, s strukturo A/B/A v sledeči sestavi materialov: A = LDPE (55 %) + LLDPE (35 %) + beli MB (9 %) + dodatek EPI DCP583 (1 %) in B = LDPE (79 %) + LDPE (20 %) + dodatek (1%)*
- neznano stara oksidativno razpadljiva polietilenska folija, prinesena od doma
- $\geq 97,0$ % triklosan – Irgasan®, $C_{12}H_7Cl_3O_2$, $M = 289,54$ g/mol, CAS no.: 3380-34-5, Sigma-Aldrich
- $> 99,0$ % paraben – metil-4-hidroksibenzoat, $C_8H_8O_3$, $M = 152,15$ g/mol, CAS no.: 99-76-3, Tokio Chemical Industrie – TCI
- $\geq 98,0$ % n-heksan, $CH_3(CH_2)_4CH_3$, $M = 86,18$ g/mol, CAS no.: 110-54-3, Merck KGaA
- deionizirana voda, prevodnost (specifična upornost): $15,0$ $M\Omega \cdot cm$, ELGA PURELAB, Option
- metanol, CH_3OH , $M = 32,049$ g/mol, CAS no.: 67-56-1, J. T. Baker

(*) Opomba: za boljšo primerjavo sta uporabljena plastična materiala (folija 1 in folija 2) od istega proizvajalca, proizvedena isti dan iz istega osnovnega materiala.

3.2 Pospešeno staranje plastičnih materialov

Laboratorijsko staranje plastičnih materialov je potekalo v UV termostatski komori SUNTEST model XXL+, ki omogoča vzpostavitev različnih pogojev staranja s spreminjanjem jakosti žarnice, relativne vlažnosti in temperature, s čimer simulira realne vremenske pogoje. UV komora vsebuje 3 zračno hlajene ksenonske luči z močjo 1700 W, ki sevajo svetlobo z valovno dolžino med 300 in 400 nm. Relativna vlažnost v komori je nadzorovana z ultrazvočnim vlažilnim sistemom, pri čemer pomembno vlogo igra 5° naklon testne komore za optimalen odtok vode. Površina izpostavljenosti je 3000 cm^2 (ATLAS: Material testing solutions - katalog, 2011: 20). Komora za pospešeno staranje mojih vzorcev je bila nastavljena v skladu s standardom ISO 11431:2002. Pri nastavljenih pogojih je 43 dni staranja v komori enakovrednih enemu letu realnega staranja v naravi pod pogoji srednjeevropskega celinskega podnebja.

Polietilenski foliji 1 in 2 sem izpostavila sevanju z močjo 60 W/m^2 , 38°C in 50 % relativni vlažnosti. Vzorce sem nato odzemale po različnih časih staranja: 168 h (t_1), 495 h (t_2), 801 h* (t_3). Vzorce sem do izpostavitve vodnim raztopinam onesnaževal hranila v temni ovojnici.

(*) Opomba: najdaljši čas izpostavljenosti (t_3) bi naj po prvotnem načrtu trajal 1008 ur, s čimer bi se približali ekvivalentu na realne pogoje za eno leto, ki znaša 1032 ur. Ker pa so že po 33 dneh izpostavljenosti pospešenemu staranju vzorci začeli razpadati, jih je bilo potrebno nemudoma vzeti iz komore. V nasprotnem bi lahko ovirali enakomerno staranje drugih vzorcev v komori.

Za določanje karbonilnega indeksa sem manjše delce obeh polietilenskih folij pripela na karton in jih izpostavila pospešenemu staranju (*Slika 8*, skrajno levo). Iz komore

sem nato po določenem času vzela po en osvetljevan vzorec običajne polietilenske folije in vzorec folije z dodatkom katalizatorja oksidacije. Periode staranja teh vzorcev so bile sledeče: 148 h, 495 h, 801 h. Vzorce sem do meritev prav tako hranila pri sobni temperaturi v temni ovojnici.



Slika 8: Vzorci polietilenske folije 1 in 2 pred izpostavitvijo pospešenemu staranju

3.3 Priprava raztopin in substratov

3.3.1 Zasnova eksperimenta

Spodaj predstavljena matrika poskusov je služila lažji organizaciji pri ugotavljanju stopnje adsorpcije modelnih onesnaževal iz vodne raztopine na pospešeno starane plastične materiale (*Tabela 1*).

Tabela 1: Matrika poskusov z oznakami vzorcev

	TRIKLOSAN (TC)			METILPARABEN (MP)			TC iz mešanice TC in MP			MP iz mešanice TC in MP			SLEPE	
PE (t_0)	1	2	3	4	5	6	7T	8T	9T	7P	8P	9P	10	11
OXO (t_0)	12	13	14	15	16	17	18T	19T	20T	18P	19P	20P	21	22
PE (t_1)	23	24	25	26	27	28	29T	30T	31T	29P	30P	31P	32	33
OXO (t_1)	34	35	36	37	38	39	40T	41T	42T	40P	41P	42P	43	44
PE (t_2)	45	46	47	48	49	50	51T	52T	53T	51P	52P	53P	54	55
OXO (t_2)	56	57	58	59	60	61	62T	63T	64T	62P	63P	64P	65	66
PE (t_3)	67	68	69	70	71	72	73T	74T	75T	73P	74P	75P	76	77
OXO (t_3)	78	79	80	81	82	83	84T	85T	86T	84P	85P	86P	87	88
OXO (t_{star})	89	90	91	92	93	94	95T	96T	97T	95P	96P	97P	98	99

Skrajno levi stolpec predstavlja oznake za različno starane polietilenske folije (substrate), pri čemer je folija 1 označena kot PE, folija 2 kot OXO in neznano star oksidativno razpadljiv polietilen kot OXO (_{star}). Slednjega sem dodala kot primer materialov, podvrženim normalnemu staranju. Na koncu bom rezultate tega primerjala z rezultati vzorcev, ki so bili podvrženi pospešenemu staranju. Za ta vzorec ne poznamo niti pogojev, katerim je bil izpostavljen niti časa staranja. Neznano star oksidativno razpadljiv polietilen bom primerjala predvsem s folijo 2, saj imata oba materiala dodatek, ki pospešuje staranje. Vendarle pa sta starana različno dolgo in pod drugačnimi pogoji. Folije z oznako t_0 , za razliko od t_1 , t_2 in t_3 , niso bile izpostavljene procesom staranja v UV termostatski komori.

Zgornja vrstica označuje vodne raztopine modelnih onesnaževal, triklosana in metilparabena ter zmesi enega in drugega, katerim sem izpostavila različno dolgo starane substrate. Vse analize sem pri vzorcih, izpostavljenih zmesi triklosana in metilparabena, vzpostavila v dveh paralelkah. Pri paralelkah, označenih s številom in dodanim T, sem na substrat vezan triklosan desorbirala v heksan, pri paralelkah označenih s številom in dodanim P, pa sem na substrat vezan paraben adsorbirala v metanol. Slednje je bilo potrebno zaradi učinkovitosti ekstrakcije trdno-tekoče, ki je pogojena s topnostjo vezanega onesnaževala v topilu. Ker je paraben v heksanu celo slabše topen kot v vodi, sem desorpcijo vzpostavila v metanolu. Slepe vzorce predstavljajo folije izpostavljene deionizirani vodi.

3.3.2 Priprava substratov

Nove in v temnih ovojnicah shranjene starane folije je bilo najprej potrebno posušiti do stalne mase. Vsako folijo posebej sem razrezala na koščke velikosti 1 cm x 0,5 cm. Nato sem jih, ločene glede na čas staranja, sušila eno uro pri 80 °C v univerzalnem sušilniku (SP 190, Kambič). Po sušenju sem vzorce 30 min hladila v eksikatorju. Medtem sem z vodovodno in nato še z deionizirano vodo sprala vso potrebno steklovino in jo osušila. Glede na pripravljeno matriko sem označila vse čaše v katerih je potekala adsorpcija, in pričela s tehtanjem posameznih paralelek. Za tehtanje substrata sem uporabljala digitalno tehtnico (Mettler AE 200), s katero sem za posamezen vzorec tehtala približno 0,25 g substrata. Zatehte vzorcev sem sproti zapisovala v preglednico.

3.3.3 Priprava vodnih raztopin onesnaževal

3.3.3.1 Priprava vodne raztopine metilparabena

Vsakega od devetih vzorcev sem izpostavila 50 mL raztopine metilparabena z enako koncentracijo. Ker sem meritve izvajala v treh paralelkah, je skupna količina potrebne raztopine metilparabena in deionizirane vode znesla 1350 mL. Zaradi možnosti napak pri izvajanju analiz sem volumen pripravljene raztopine povečala na 1600 mL. S pomočjo vira Survey of parabens (2013) sem določila topnost parabena v destilirani vodi, ki za metilparaben znaša 2,5 g/L, vendar sem se, zaradi boljše primerljivosti koncentracij onesnaževal, odločila, da pripravim raztopino s koncentracijo 625 ppm (0,625 g/L). Z merilnim valjem sem v 2000 mL čašo odmerila 1600 mL deionizirane vode, ki sem ji dodala 1 g metilparabena. Pripravljeno raztopino sem nato na magnetnem mešalniku (IKA RTC basic) mešala 24 ur.

3.3.3.2 Priprava vodne raztopine triklosana

Vsakega od devetih vzorcev sem v treh paralelkah izpostavila 50 mL nasičene vodne raztopine triklosana. Po Dann in Hontela (2011) sem najprej določila topnost tega onesnaževala v deionizirani vodi, ki pri 20 °C znaša 10 mg/L. Skupno količino (1600 mL) potrebne raztopine triklosana sem pripravila v 2000 mL čaši, v katero sem z merilnim valjem odmerila 1600 mL deionizirane vode, ki sem ji med neprestanim mešanjem dodajala triklosan do nasičenja. Tako pripravljeno raztopino sem nato na magnetnem mešalniku (IKA RTC basic) mešala 24 ur, pri čemer sem, zaradi preprečitve onesnaženja vzorca, čašo pokrila s parafilmom. Od celotne količine sem na koncu v erlenmajerico odmerila 70 mL raztopine in jo shranila v odduho. Slednjo sem potrebovala za določitev natančne koncentracije triklosana v raztopini, ki sem jo izmerila s plinsko kromatografijo po ekstrakciji triklosana iz vodne raztopine v heksan.

3.3.3.3 Priprava vodne raztopine metilparabena in triklosana

Eden od ciljev diplomske naloge je bil ugotoviti, katero izmed modelnih onesnaževal ima večjo težnjo za vezavo na različno stare substrate. Skupno 18 vzorcev po tri paralelke sem zato izpostavila tudi 50 mL zmesi metilparabena in triklosana. Celokupni volumen potrebne raztopine je znašal 3200 mL, vendar sem jo, zaradi razpoložljive steklovine, pripravila v dveh paralelkah, torej dvakrat po 1600 mL. Z merilnim valjem sem v 2000 mL čašo odmerila 1600 mL deionizirane vode, ki sem ji med neprestanim mešanjem dodajala triklosan do nasičenja in nato primešala še 1 g metilparabena. Tako pripravljeno raztopino sem nato na magnetnem mešalniku (IKA RTC basic) mešala 24 ur, pri čemer sem, zaradi preprečitve onesnaženja vzorca, čašo pokrila s parafilmom. Od celotne količine sem na koncu v erlenmajerico odmerila 70 mL raztopine in jo shranila v odduho. Slednjo sem potrebovala za določitev natančne koncentracije onesnaževal v vodni raztopini, katero sem izmerila s plinsko kromatografijo.

3.4 Adsorpcija onesnaževal iz vodne raztopine na substrate

Glede na matriko poskusov sem v čaše s substrati s pomočjo merilnega valja dodajala po 50 mL raztopine onesnaževal, vsakemu od slepih vzorcev pa sem dolila 50 mL deionizirane vode. Nato sem raztopino s substratom pomešala in vsako čašo, zaradi preprečitve onesnaženja vzorca, pokrila s parafilmom. Tako pripravljene vzorce sem 14 dni pustila v odduhi pri sobni temperaturi in jih dnevno mešala.

3.5 Priprava vzorcev za analizo

3.5.1 Desorpcija onesnaževal s substratov v topilo

Po končani adsorpciji sem raztopine s pomočjo lija preko filtrirnega papirja s porami 180 µm odlila iz čaš. Delce folije, ki so ostali na filtru, sem vrnila k preostalemu vzorcu v čaši. Predvsem dlje starani substrati so bili pri odlivanju vodnih raztopin onesnaževal problematični, saj so razpadli na zelo majhne in krhke delce, zaradi česar sem iz teh vzorcev raztopine odlila preko parafilma, v katerega sem s pinceto napravila nekaj luknjic (*Slika 9*). Tako je na filtru ostalo manj delcev, ki jih je bilo potrebno vrniti k

vzorcu v čaši. Substrate v čašah sem nato še 2x sprala z deionizirano vodo in jo odlila. Počakala sem, da so se vzorci posušili, čemur je sledila desorpcija.



Slika 9: Odlivanje raztopine skozi lij preko parafilma in filter papirja

Adsorbirana onesnaževala sem s substratov desorbirala z ekstrakcijo trdno-tekoče. Pripravljenim vzorcem polietilenskih folij, ki so bile 14 dni izpostavljene vodni raztopini triklosana in zmesi triklosana in metilparabena, sem za desorpcijo triklosana dodala po 10 mL heksana, odmerjenega z merilnim valjem. Čaše sem pokrila s parafilmom, pomešala in jih zložila na magnetni mešalnik (IKA RTC basic), kjer je ob neprestanem mešanju ekstrakcija trdno-tekoče potekala eno uro. Vzorce sem nato shranila v stekleničke in jih, do nadaljnjih meritev s plinskim kromatografom, hranila v hladilniku pri 4 °C. Enak postopek sem ponovila za vzorce, izpostavljene vodni raztopini metilparabena in zmesi obeh onesnaževal, le da sem za desorpcijo parabena le-tem dodajala po 10 mL metanola.

3.5.2 Ekstrakcija onesnaževal iz vodnih raztopin v heksan

Za določitev koncentracij onesnaževal v raztopini s triklosanom in raztopini s triklosanom in metilparabenom sem uporabila ekstrakcijo tekoče-tekoče, saj je bilo potrebno določiti koncentracijo triklosana v vodi. Raztopino s samim metilparabenom sem pripravila s tehtanjem onesnaževala in natančnim odmerjanjem deionizirane vode,

zaradi česar je koncentracija le-te že znana. Shranjene raztopine sem pred vzpostavitvijo ekstrakcije na magnetnem mešalniku (IKA RTC basic) premešala, da sem raztopino ponovno homogenizirala. Nato sem v 250 mL lij ločnik z merilnim valjem odmerila 50 mL raztopine, ji dodala 5 mL heksana in pričela stresati. Po stresanju sem lij ločnik odložila v stojalo in počakala, da sta se organska in vodna faza vidno lepo ločili. Spodnjo, vodno fazo, sem nato odlila v erlenmajerico, zgornjo, organsko, pa shranila v stekleničko. To isto vodno fazo sem ponovno ekstrahirala v 5 mL heksana in dobljeno organsko fazo dodala k prejšnji. Triklosan sem torej iz 50 mL vodne raztopine ekstrahirala v 10 mL heksana. Do meritev dejanskih koncentracij s plinskim kromatografom sem vzorce hranila v hladilniku pri 4 °C.

3.5.3 Priprava raztopin za umeritveno krivuljo

Za meritve koncentracij s plinsko kromatografijo je bilo najprej potrebno pripraviti umeritveno krivuljo, ki nam poda odziv instrumenta na določene znane koncentracije analita. S pomočjo teh sem lahko kasneje določala koncentracije onesnaževal v vzorcih. Za vsakega od onesnaževal sem pripravila raztopine z znanimi koncentracijami, ki so za metilparaben znašale: 1000 ppm, 500 ppm, 100 ppm in 50 ppm. Izhodiščno raztopino s koncentracijo 1000 ppm, sem pripravila v 100 mL bučki, v katero sem vnesla 100 mg metilparabena in do oznake dolila metanol. To raztopino sem nato redčila tako, da sem dobila standarde s prej navedenimi koncentracijami (*Tabela 2*). Slednje sem pripravljala v 25 mL bučkah. Volumne sem odmerjala z avtomatsko pipeto.

Tabela 2: Redčenje izhodiščne raztopine metilparabena za pripravo standardov

Koncentracija MP [ppm]	V odmerjene izhodiščne raztopine [mL]
500	12,5
100	2,5
50	1,25

Za triklosan so koncentracije znašale 200 ppm, 150 ppm, 125 ppm, 100 ppm, 75 ppm, 50 ppm, 25 ppm in 15 ppm. Izhodiščno raztopino s koncentracijo 200 ppm, sem pripravila v 100 mL bučki, v katero sem vnesla 20 mg triklosana in do oznake dolila heksan. To raztopino sem nato redčila tako, da sem dobila standarde z navedenimi koncentracijami (*Tabela 3*). Slednje sem pripravljala v 25 mL bučkah. Za odmerjanje volumnov sem uporabila avtomatsko pipeto.

Tabela 3: Redčenje izhodiščne raztopine triklosana za pripravo standardov

Koncentracija TC [ppm]	V odmerjene izhodiščne raztopine [mL]
150	18,75
125	16,63
100	12,5
75	9,38
50	6,25
25	3,13
15	1,88

Vzorci sem do nadaljnjih meritev s kromatografom hranila v stekleničkah pri 4 °C.

3.6 Analiza vzorcev

3.6.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierovo transformacijo (FTIR)

IR spektrofotometer (spectrum One, Perkin Elmer) sem uporabila za prepoznavo substratov in določanje stopnje oksidacije ter posredno določanje karbonilnega indeksa. Meritve so potekale z ATR tehniko v območju od 4000 cm⁻¹ do 650 cm⁻¹.

3.6.2 Karbonilni indeks

Karbonilni indeks je merilo razgradnje polimernih materialov in ga računamo z razmerjem intenzitet C=O in CH₂ nihanj. Najpogosteje ga določamo s FT-IR spektroskopijo. S staranjem materiala se večja oksidacija in posledično število karbonilnih skupin v polimerni verigi. Značilna nihanja C=O skupine se nahajajo v območju okoli 1700 cm⁻¹ (Chiellini E. in sod., 2006; Yashchuk O. in sod., 2012). Indeks sem, po Jabukowicz in Enebro (2012) izračunala s pomočjo spektrov substratov posnetih s FT-IR spektrofotometrom, kot razmerje med vrednostjo intenzitete vrha pri 1715 cm⁻¹ (karbonilni vrh) in 1462 cm⁻¹ (metilni vrh), po spodaj navedeni enačbi (1).

$$KARBONILNI\ INDEKS = \frac{\text{intenziteta vrha pri } 1715\text{ cm}^{-1}}{\text{intenziteta vrha pri } 1462\text{ cm}^{-1}} \quad (1)$$

3.6.3 Plinska kromatografija s plamensko-ionizacijskim detektorjem

Plinski kromatograf s plamensko-ionizacijskim detektorjem sem uporabila za določanje koncentracije onesnaževal, vezanih na substrate. Spodaj navedeni kromatografski pogoji so omogočili optimalno ločitev obeh onesnaževal, triklosana in metilparabena.

Analize sem izvajala na plinskem kromatografu HP 6890 Series (G1530A) GC System s FID detektorjem, proizvajalca Hewlett Packard. Uporabljen je bil avtomatski vzorčevalnik GERSTEL® MultiPurpose Sampler MPS 2XL z 10 µL brizgalko (Syringo). Volumen injiciranja je znašal 2 µL, način injiciranja pa je bil nerazcepni oz. »splitless«. Ločitev je potekala na koloni HP 608 Special Analysis Column z merami 30 µm x 530 µm x 0,50 µm, ki lahko doseže najvišjo temperaturo 310 °C. Stacionarna faza kapilarne kolone je bil metil fenil cianopropil polisilkosan, uporabljeni nosilni plin je bil dušik. Temperatura injektorja je bila nastavljena pri 80 °C, temperatura detektorja pa pri 250 °C.

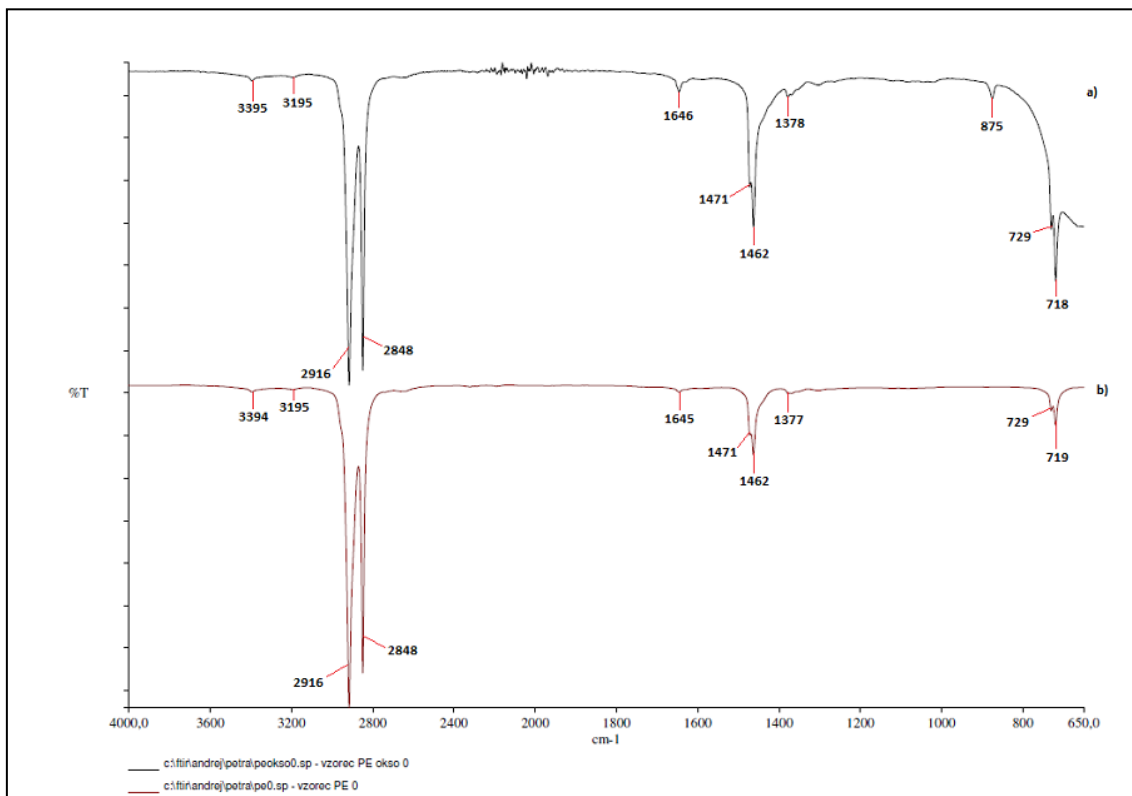
Analiza je potekala po sledečem temperaturnem programu: na začetku je bila kolona 1 min pri 80 °C, sledilo je povečevanje temperature s stopnjo 20 °C/min do 300 °C. Temperatura kolone je nato do konca analize 1 min bila 300 °C. Po vsaki meritvi je bilo kolono potrebno ohladiti na 80 °C.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 Analiza substratov z IR spektrometrom

4.1.1 Prepoznavna substratov

Uporabljena substrata (folija 1 in folija 2), ki sta od istega proizvajalca, proizvedena isti dan iz istega osnovnega materiala, sem določila s FT-IR spektroskopijo.



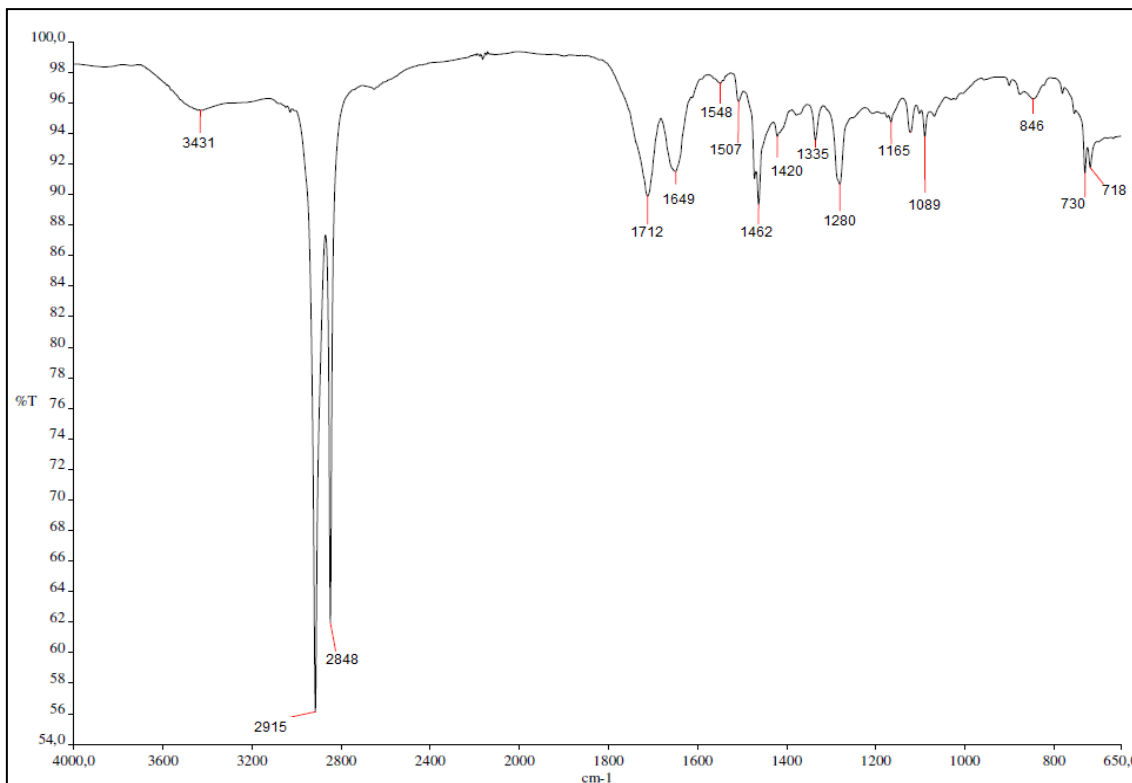
Slika 10: FT-IR spekter polietilenske folije 2, ki ni bila izpostavljena staranju (a) in FT-IR spekter polietilenske folije 1, ki ni bila izpostavljena staranju (b)

Sprva sem posneta spektra obeh substratov primerjala s spektrom v podatkovni bazi – knjižnici spektrov, in tako potrdila, da je v obeh primerih substrat polietilen.

Oba spektra vsebujeta tri najznačilnejše sklope vrhov, ki izhajajo iz absorpcije C-C in C-H vezi v območju IR sevanja (slika 10). Vrhova v območju okoli 2900 cm^{-1} (2916 cm^{-1} , 2848 cm^{-1}) predstavljata vzdolžno nihanje skupin C-H. Vrhovi v območju okoli 1460 cm^{-1} (1471 cm^{-1} , 1462 cm^{-1}) in 720 cm^{-1} (718 cm^{-1} , 729 cm^{-1}), pa predstavljajo prečna nihanja skupin C-H (Larkin P. J., 2011).

Spektra se vidno ločita le pri vrhu 875 cm^{-1} (Slika 10). Slednji je prisoten na vseh spektrih polietilenske folije 2, ne glede na čas staranja, pri polietilenski foliji 1 pa se ne pojavi na nobenem spektru. Prav tako se vrh v tem območju pojavi tudi pri neznano starem oksidativno razpadljivem polietilenu. Predvidevam, da vrh predstavlja nihanje skupin anorganskih soli, ki so, tako v polietilenski foliji 2 kot v neznano starani

oksidativno razpadljivi polietilenski foliji, prisotni kot dodatek, ki pospešuje oksidativno razgradnjo materiala. Polietilenska folija 1 tega ne vsebuje.

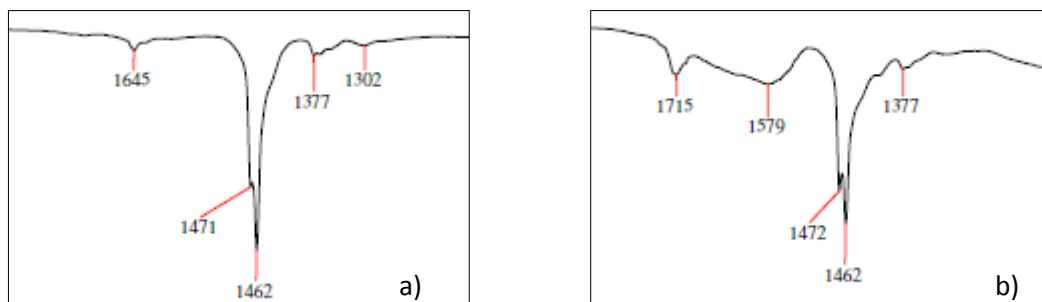


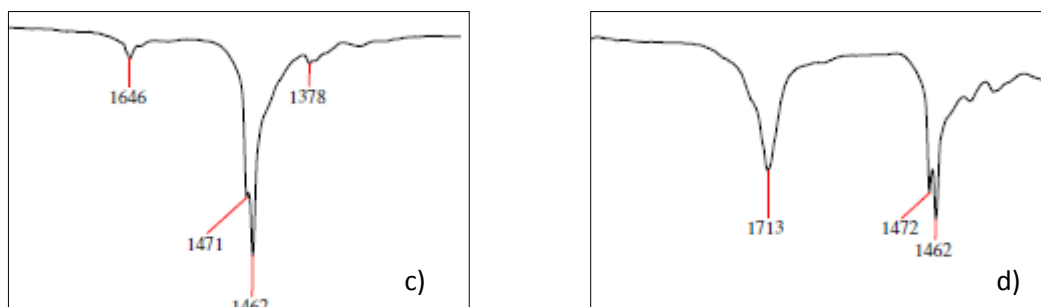
Slika 11: FT-IR spekter neznano starane oksidativno razpadljive polietilenske folije

Neznano stara oksidativno razpadljiva polietilenska folija ima enak spekter kot nestarana polietilenska folija 2 (*Sika 11*), z razliko že prisotnega vrha pri 1712 cm^{-1} , ki označuje prisotnost karbonilnih skupin, nastalih kot posledica oksidacije materiala.

4.1.2 Vrednotenje oksidacije substratov

Oksidacijo substratov zaradi pospešenega staranja v UV komori in vpliv katalizatorja oksidacije na staranje polietilenske folije sem vrednotila s FT-IR spektroskopijo in določanjem karbonilnega indeksa. Na *Sliki 12* so prikazani spektri substratov pred staranjem in po najdaljši izpostavljenosti umetnemu staranju - 801 h.

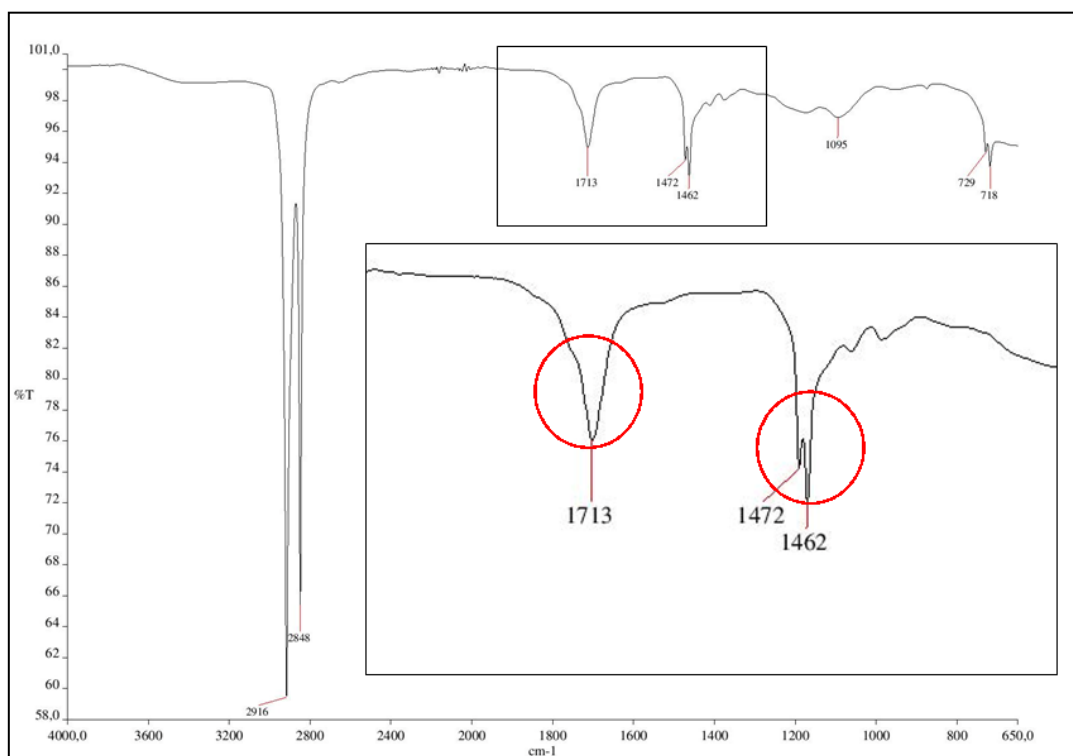




Slika 12: FT-IR spekter polietilenske folije 1 pred staranjem (a), FT-IR spekter polietilenske folije 1 po 801 h staranja (b), FT-IR spekter polietilenske folije 2 pred staranjem (c), FT-IR spekter polietilenske folije 2 po 801 h staranja (d)

Oksidacijo materialov jasno označujejo absorpcijski vrhovi v območju okoli 1715 cm^{-1} , ki kažejo na prisotnost karbonilnih skupin (Larkin P. J., 2011). Pred izpostavitvijo materialov pospešenemu staranju se pri nobenem od spektrov ni pokazal karbonilni vrh (a in c). Pri polietilenski foliji 2 se je šibkejši vrh pri 1715 cm^{-1} pojavil že po 168 h staranja, pri 495 h staranja je bil vrh že precej intenzivnejši, kot šibkejši vrh pa se je pojavil tudi pri polietilenski foliji 1. Najintenzivnejši karbonilni vrh pri obeh materialih je bil po 801 h izpostavljenosti pospešenemu staranju (b in d).

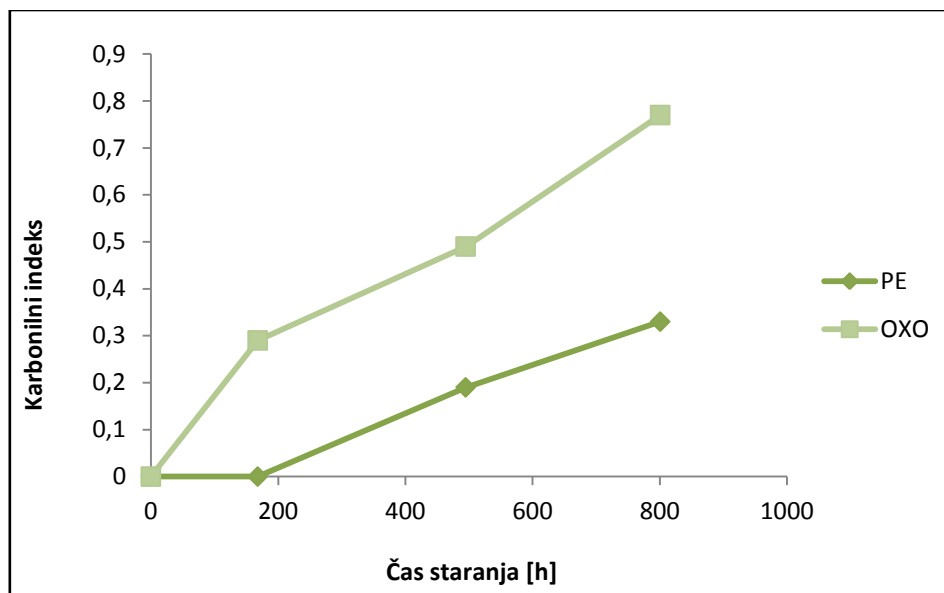
S pomočjo spektrov različno starih materialov sem nato izračunala razmerja med intenziteto karbonilnega vrha (1715 cm^{-1}) in intenziteto referenčnega vrha za nihanje CH_2 skupin pri LDPE (1462 cm^{-1}) (Slika 13). Tako sem določila karbonilne indekse in s tem ovrednotila stopnjo oksidacije substratov.



Slika 13: Spekter z označenima vrhovoma, katerih razmerje intenzitet sem uporabila za določanje karbonilnega indeksa

Tabela 4: Vrednosti karbonilnih indeksov glede na čas staranja

	0 h	168 h	495 h	801 h
PE	0	0	0,19	0,33
OXO	0	0,29	0,49	0,77
OXO (_{star})	0,95			



Slika 14: Naraščanje karbonilnega indeksa v odvisnosti od časa staranja

S časom staranja pri obeh substratih vrednost karbonilnega indeksa narašča (Slika 14). Pri polietilenski foliji 1 sem karbonile zaznala pri vzorcu, ki je bil staran 495 h, pri polietilenski foliji 2 pa že po prvem času osvetljevanja (Tabela 4). To je posledica dodatka v polietilenski foliji 2, ki je pospešil kemijsko oksidacijo materiala, ki je potekala med staranjem. Pospešeno oksidacijo dokazuje tudi dejstvo, da vrednosti indeksov pri polietilenski foliji 2 naraščajo hitreje kot pri polietilenski foliji 1. Izmed vseh ima neznano stara oksidativno razpadljiva polietilenska folija zaradi najdaljšega časa staranja najvišjo vrednost karbonilnega indeksa. To pomeni, da je omenjeni material najbolj oksidiran, kar se je poznalo tudi pri mehanskih lastnostih, saj je bil neznano star oksidativno razpadljivi polietilen mehansko najbolj oslabiljen in je ob dotiku razpadal.

Oksidacija polietilenske folije 2 se je začela zelo hitro, kar potrjuje karbonilni vrh pri vzorcu, ki je bil pospešeno staran najkrajši čas. To pomeni, da so stabilizatorji potrebovali manj kot 168 h, da je prišlo do spremembe v smislu izničenja, saj ti v oksidativno razpadljivi foliji delujejo kot lovci prostih radikalov, s čimer preprečujejo oksidacijo polimerne verige. Šele ko stabilizatorjev zmanjka, lahko katalizator pospeši oksidacijo materiala. Zaradi prisotnosti katalizatorja oksidacije torej karbonilni vrhovi pri polietilenski foliji 2 naraščajo veliko hitreje kot pri polietilenski foliji, ki tega dodatka ne vsebuje.

Staranje materialov je bilo mogoče oceniti tudi z opaznim slabšanjem mehanskih lastnosti le-teh. Po 0 h in 168 h staranja sta obe polietilenski foliji bili relativno elastični in trdni. Po 495 h je polietilenska folija 2 postala lomljiva, po 801 h staranja, pa je že razpadala. Polietilenska folija 1 tudi po 801 h staranja še ni postala lomljiva, vidno pa je



Slika 15: Obarvanost polietilenske folije 2

upadla njena elastičnost. Neznano stara oksidativno razpadljiva polietilenska folija je imela mehanske lastnosti najbolj oslabiljene in je prav tako razpadala na manjše delce. Na hitrost oksidacije polimerov vplivajo mnogi dejavniki, kot so na primer napake nastale pri polimerizaciji, ostanki katalizatorjev in drugih dodatkov, nastanek kompleksov s kisikom in ostali. Našteti dejavniki pripomorejo k pospešeni fotooksidaciji.

Prav tako je obstojnost materiala odvisna tudi od vsebnosti barvil, matirnih sredstev, stabilizatorjev in antistatičnih sredstev (Rijavec T., 2000). Polietilenska folija 2 je bila potiskana z različnimi barvami (Slika 15), medtem ko je bila polietilenska folija 1 bela. S staranjem so barve polietilenske folije 2 vidno bledele, bela barva polietilenske folije 1, pa je postajala rahlo rumenkasta. Zaradi široke palete barv je težko ugotoviti, ali so barvila vplivala na potek staranja folije 2.

4.2 Analiza vzorcev s plinsko kromatografijo

4.2.1 Umeritveni krivulji

Količino onesnaževal, vezanih na substrate, sem določila z GC-FID analizo. Za kvantitativno določitev koncentracij vezanih onesnaževal sem najprej izdelala umeritveno krivuljo. Glede na površino signala na detektorju, ki je pripadal določeni koncentraciji triklosana ali metilparabena v vzorcu (Tabela 5 in Tabela 6), sem nato lahko določala koncentracije onesnaževal, desorbiranih s substratov.

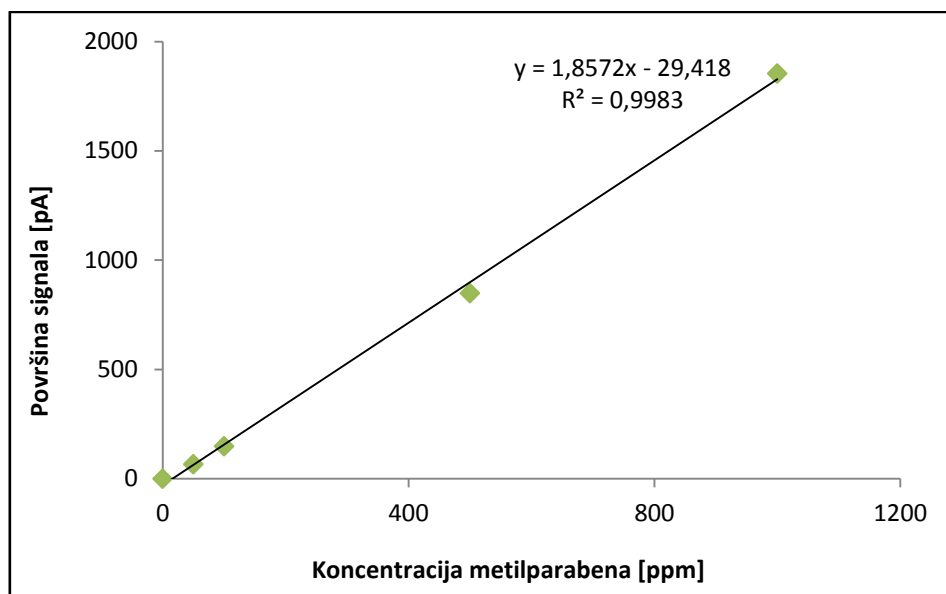
Na podlagi kromatogramov, dobljenih po analizi standardnih raztopin, sem naredila umeritveno krivuljo za vsako od onesnaževal posebej (Slika 16 in Slika 17).

Tabela 5: Odvisnost površine kromatografskega vrha od koncentracije triklosana v standardni raztopini

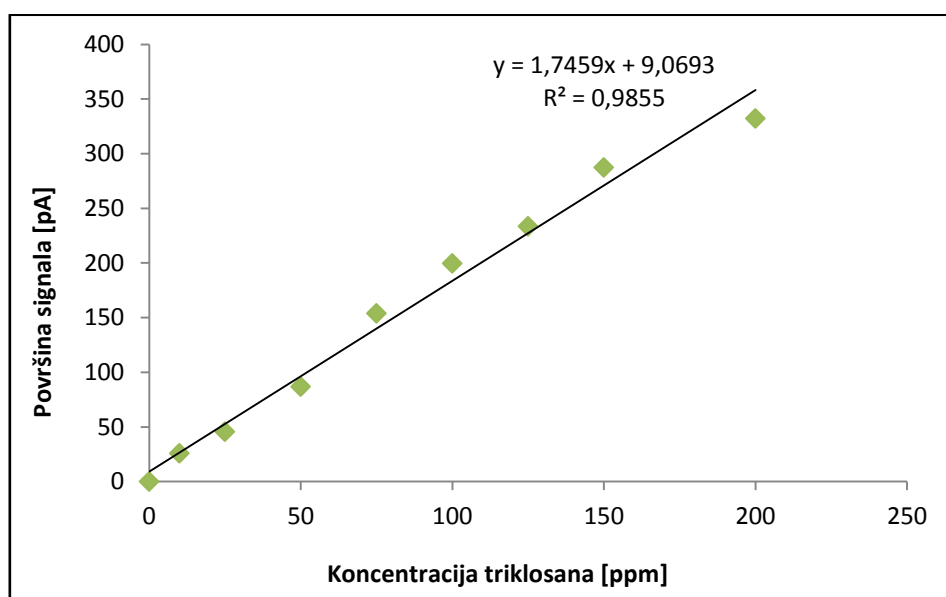
Koncentracija TC [ppm]	Površina vrha [pA]
200	332,18582
150	287,3658
125	233,52414
100	199,57137
75	153,88867
50	86,85157
25	45,62056
10	25,83897
0	0

Tabela 6: Odvisnost površine kromatografskega vrha od koncentracije metilparabena v standardni raztopini

Koncentracija MP [ppm]	Površina vrha [pA]
1000	1853,67737
500	848,72998
100	148,50565
50	66,42797
0	0



Slika 16: Umeritvena krivulja za metilparaben



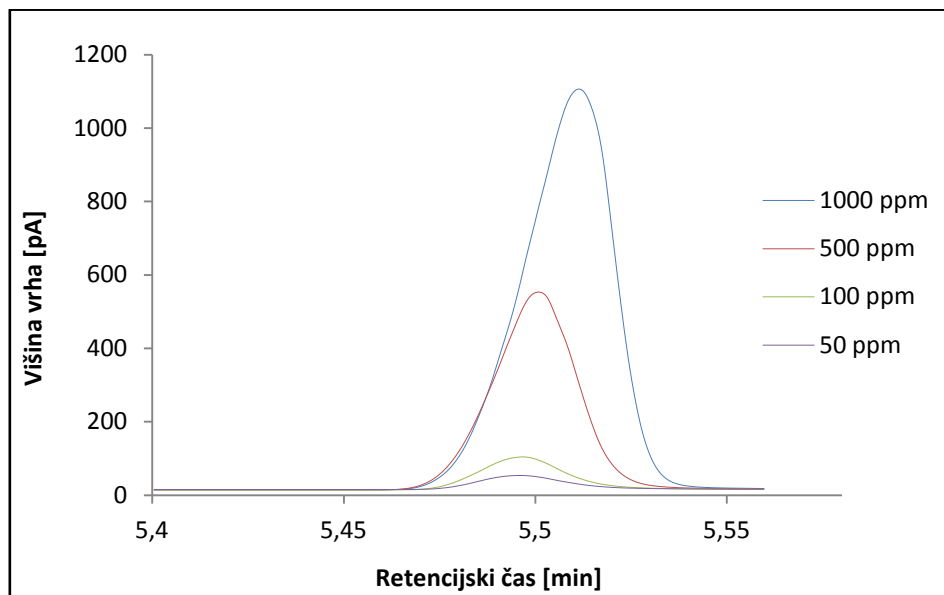
Slika 17: Umeritvena krivulja za triklosan

S pomočjo enačbe premice, ki sem jo z uporabo metode najmanjših kvadratov dobila iz vsake od umeritvenih krivulj, sem kasneje računala iskane koncentracije onesnaževal v vzorcih (*Tabela 8 in Tabela 9*). Površina izrisanega signala tako za triklosan kot za metilparaben, narašča premo-sorazmerno s koncentracijo onesnaževala.

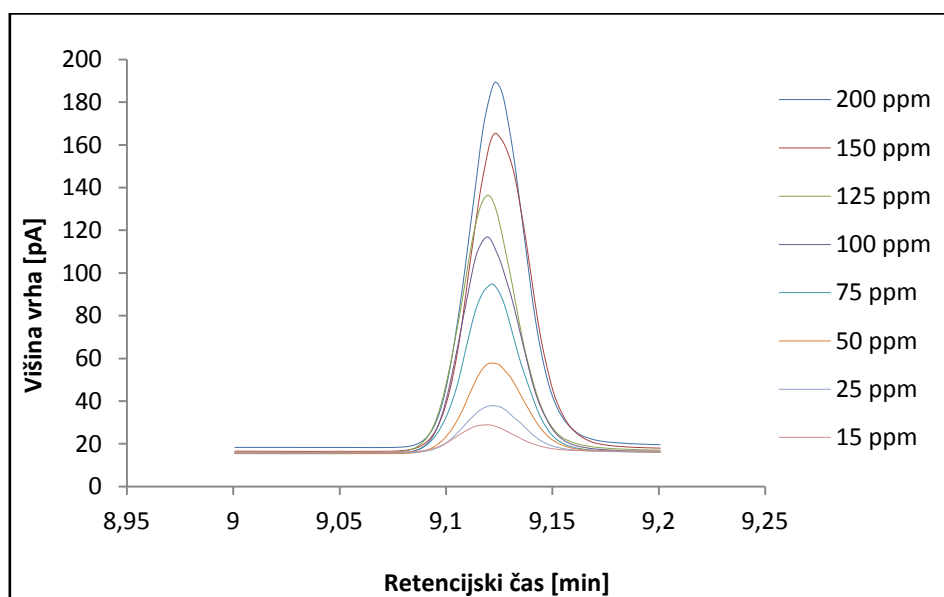
4.2.2 Kromatogrami

Pri plamensko-ionizacijskem detektorju pri gorenju organskih spojin nastanejo ioni in elektroni. Ione zaznajo elektrode, na podlagi česar detektor, sorazmerno s koncentracijo, pošlje signal napravi za zapis spremenljivih fizikalnih količin. Kot rezultat dobimo kromatogram z več kromatografskimi vrhovi, ki predstavljajo različne ione.

Plamensko-ionizacijski detektor je uporaben za določanje koncentracije znanih spojin, ne pa tudi za prepoznavo posameznih spojin, ki dosežejo detektor. Prikazane kromatograme sem zaradi boljše preglednosti naredila sama, s podatki, ki sem jih dobila pri GC-FID analizi vzorcev.

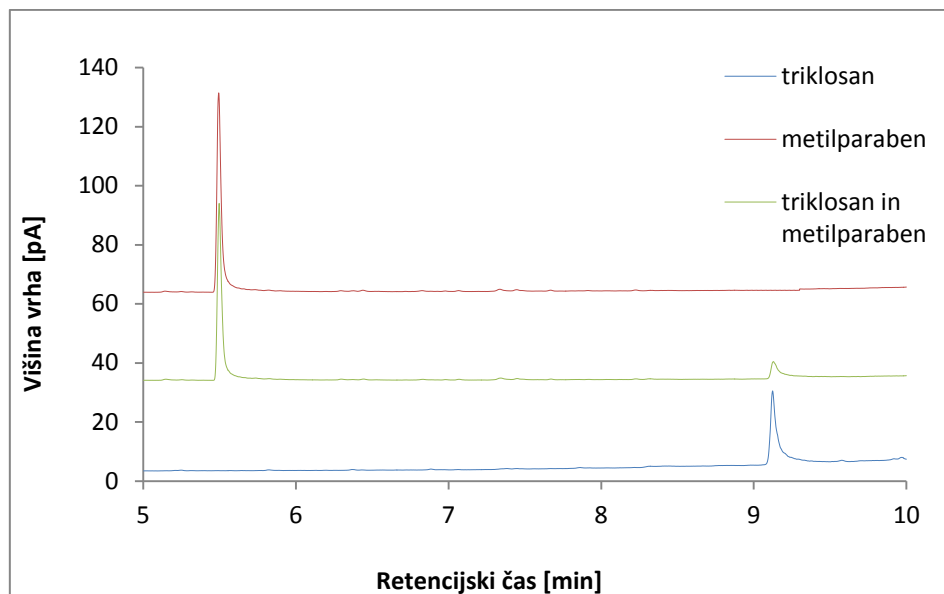


Slika 18: GC-FID vrhovi za umeritveno krivuljo metilparabena



Slika 19: GC-FID vrhovi za umeritveno krivuljo triklosana

Na zgornjem grafu (Slika 18) so kromatogrami standardnih raztopin metilparabena, sledijo pa mu kromatogrami standardnih raztopin triklosana (Slika 19).



Slika 20: GC-FID vrhovi različnih vzorcev

Krivulje pri zadnjem grafu (*Slika 20*) predstavljajo sledeče: rdeča krivulja je kromatogram ekstrakta metilparabena s polietilenske folije 2, zelena je kromatogram ekstrakta triklosana in metilparabena s polietilenske folije 2, modra krivulja pa je kromatogram ekstrakta triklosana s polietilenske folije 1. Zaradi večje preglednosti sem bazne linije pri *Sliki 20* malce razmaknila.

Sovpliv med analiti iz kolone in stacionarno fazo je lahko različno močan in da različne retencijske čase. Signal pri retencijskem času okoli 9,119 min ustreza vrhu triklosana, signal pri retencijskem času okoli 5,51 min, pa metilparabenu. S *Slike 20* je vidno, da je izbran kromatografski program omogočil kvalitetno ločitev obeh onesnaževal.

4.2.3 Koncentracije onesnaževal, adsorbiranih na substrate

Z določanjem količin adsorbiranega triklosana in metilparabena na polietilen, oksidativno razpadljivi polietilen in neznano star oksidativno razpadljivi polietilen sem raziskovala povezavo med karbonilnim indeksom substratov in dovtetnostjo le-teh za adsorpcijo vsakega od onesnaževal.

Za nekatere vzorce na GC-FID kromatogramu ni bilo zaznanih signalov pri retencijskih časih značilnih za moja onesnaževala. Tem vzorcem sem v tabelah namesto vrednosti površine vrha pripisala oznako « / ». Izsledki za vezavo triklosana so podani v *Tabeli 9*, za vezavo metilparabena pa v *Tabeli 8*.

Adsorpcijo in desorpcijo sem izvajala v treh paralelkah, zaradi česar vsi rezultati, navedeni v spodnjih tabelah, predstavljajo povprečne vrednosti treh vzorcev. Slednje sem v tabelah za lažje sledenje označila enako kot v matriki poskusov z oznakami vzorcev (*Tabela 1*). Iskane koncentracije onesnaževal sem računala z enačbami premic, dobljenih pri vsaki od umeritvenih krivulj. V osnovni enačbi premice $y = ax + b$ je bila pri tem x neznanka (koncentracija onesnaževala), y pa površina oziroma povprečna vrednost treh meritev površin signalov za triklosan/metilparaben.

Adsorbirane mase v mg predstavljajo zmnožek izračunanih koncentracij ekstraktov in volumna heksana oziroma metanola, uporabljenega za desorpcijo onesnaževal s substratov, ki je znašal 10 mL. Končni rezultati kvantitativnega določanja koncentracij adsorbiranih onesnaževal na modelne folije so podani v obliki adsorbirane mase onesnaževala na maso substrata v mg/g. Slednje sem izračunala tako, da sem zgoraj omenjeno adsorbirano maso delila s povprečjem zateht treh vzorcev.

Za vse slepe vzorce - folije, izpostavljene deionizirani vodi brez onesnaževal, se pri analizi vzorcev s plinsko kromatografijo kromatografski vrh za triklosan ali metilparaben ni pokazal. To je potrditev, da pri izvajanju poskusa ni prišlo do onesnaženja vzorcev z modelnimi onesnaževali in tudi, da noben substrat ni vseboval izbranih onesnaževal.

Za določitev koncentracije obeh nasičenih vodnih raztopin triklosana sem zmnožila izračunano vrednost koncentracije onesnaževala v vzorcu in volumen heksanske faze, uporabljene za ekstrakcijo tekoče-tekoče (10 mL). Zmnožek sem nato delila z volumnom vodne raztopine triklosana (50 mL), ki sem jo ekstrahirala v heksan (Tabela 7).

Tabela 7: Koncentracije triklosana v nasičenih vodnih raztopinah

	Površina vrha za TC [pA]	Koncentracija TC v vzorcu [mg/L]	Koncentracija TC v vodni raztopini [mg/L]
Vodna raztopina TC	235,624	129,764	25,953
Vodna raztopina mešanice TC in MP	232,878	128,191	25,638

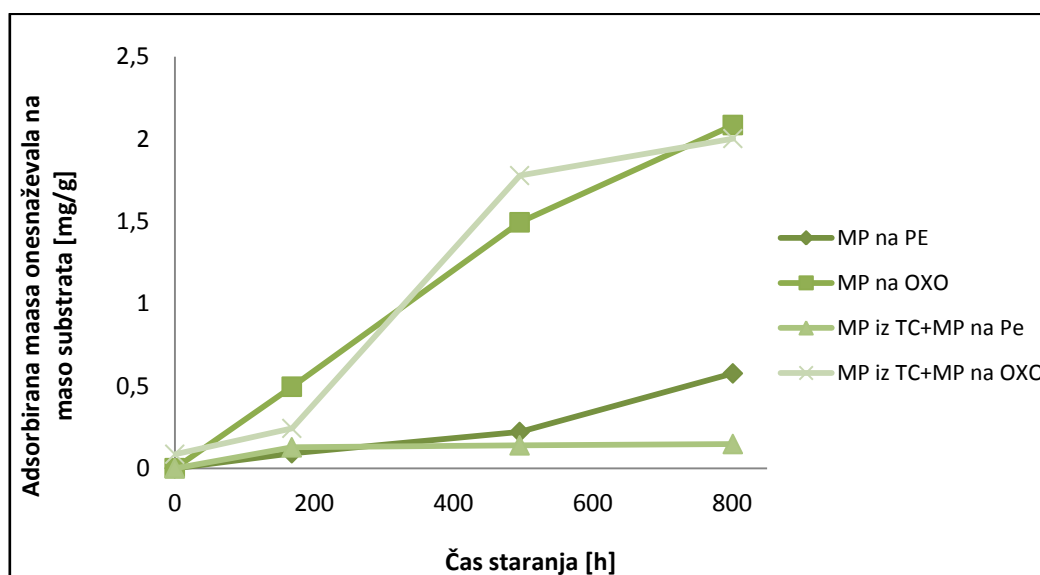
4.2.3.1 Koncentracija metilparabena adsorbiranega na substrate

Tabela 8: Rezultati vezave metilparabena

	Metilparaben (MP)					MP iz mešanice TC in MP				
	POVP [pA]	C [mg/L]	AM [mg]	POVP zatehte	AM/MS [mg/g]	POVP [pA]	C [mg/L]	AM [mg]	POVP zatehte	AM/MS [mg/g]
PE (t ₀)	vzorci 4, 5, 6					vzorci 7P, 8P, 9P				
	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
PE (t ₁)	vzorci 26, 27, 28					vzorci 29P, 30P, 31P				
	4,327	2,330	0,023	0,2566	0,091	6,175	3,180	0,032	0,2500	0,127
PE (t ₂)	vzorci 48, 49, 50					vzorci 51P, 52P, 53P				
	10,513	5,661	0,057	0,2578	0,220	6,884	3,561	0,036	0,2558	0,139
PE (t ₃)	vzorci 70, 71, 72					vzorci 73P, 74P, 75P				
	26,822	14,442	0,144	0,2506	0,576	7,358	3,816	0,038	0,2589	0,147
OXO (t ₀)	vzorci 15, 16, 17					vzorci 18P, 19P, 20P				
	/	/	/	/	/	3,931	2,117	0,021	0,2501	0,085
OXO (t ₁)	vzorci 37, 38, 39					vzorci 40P, 41P, 42P				
	23,217	12,501	0,125	0,2524	0,495	11,542	6,069	0,061	0,2508	0,242
OXO (t ₂)	vzorci 59, 60, 61					vzorci 62P, 63P, 64P				
	69,048	37,179	0,372	0,2488	1,494	82,604	44,478	0,445	0,2516	1,778
OXO (t ₃)	vzorci 81, 82, 83					vzorci 84P, 85P, 86P				
	97,106	52,286	0,523	0,2508	2,085	93,921	50,426	0,504	0,2516	2,003

Pomen oznak v *Tabeli 8*:

- v skrajno levem stolpcu so različno dolgo starani substrati označeni enako kot pri matriki poskusov (*Tabela 1*)
- oznaka POVP v pA predstavlja povprečje površin treh kromatografskih vrhov
- C v mg/L označuje preračunano vrednost koncentracij onesnaževal v vzorcih
- oznaka AM v mg predstavlja adsorbirano maso onesnaževal
- POVP zatehte označuje povprečje zateht treh vzorcev
- oznaka AM/MS v mg/g predstavlja adsorbirano maso onesnaževal na maso substrata (povprečje zateht treh vzorcev)



Slika 21: Vezava metilparabena v odvisnosti od časa staranja

Vezava metilparabena na polietilensko folijo 1 in polietilensko folijo 2 se je povečevala sorazmerno s časom staranja substratov (*Slika 21*) in naraščajočo vrednostjo karbonilnega indeksa (*Slika 22*).

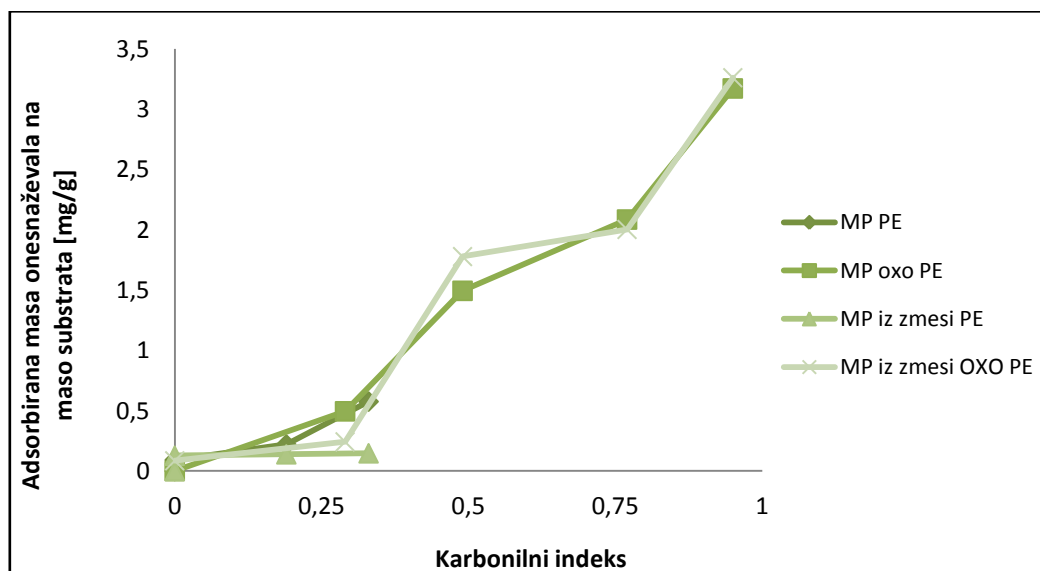
Metilparaben se na polietilensko folijo 1, ki ni bila izpostavljena postopku pospešenega staranja, ni vezal. Rezultat je pričakovan, saj ima to onesnaževalo relativno nizke porazdelitveni koeficient med oktanolom in vodo, katerega vrednost znaša 1,66 (Tavares R. in sod., 2009). Zaradi te vrednosti metilparaben nima tako velike težnje po vezavi na organske materiale kot triklosan. Prav tako je za metilparaben značilna sicer slaba topnost v vodi (2500 mg/L), ki pa je še vedno dovolj visoka, da se na močno hidrofozni polietilen ne veže tako intenzivno kot triklosan. Kljub temu da je torej tudi nestarana polietilenska folija že vsebovala vezavna mesta, se metilparaben zaradi omenjenih vzrokov na ta substrat ni vezal.

Zaradi večjega števila vezavnih mest, nastalih med 168 h pospešenega staranja polietilenske folije 1, se je metilparaben na slednjo adsorbiral, vendar v nizki vrednosti, 0,091 mg na 1g substrata. Novo nastalih vezavnih mest pri tem substratu ne morem potrditi z rezultati FT-IR analize, saj v spektru te folije še ni bilo vidnega karbonilnega vrha. Na polietilensko folijo 1, starano 495 h, se je vezalo približno 2,4-krat več metilparabena kot na folijo, starano 168 h. Oksidacija materiala je bila po toliko urah staranja že zelo intenzivna, s čimer se je povečalo število vezavnih mest, kar potrjuje

tudi rezultat FT-IR analize tega substrata in njegova vrednost karbonilnega indeksa. Polietilenska folija 1 je torej po 495 h staranja, za razliko od stanja pred staranjem, bila vsaj delno hidrofilna, kar je prav tako pripomoglo k intenzivnejši vezavi metilparabena na ta substrat.

Na polietilensko folijo 1, starano 801 h, se je adsorbiralo največ metilparabena. Material je bil pri tem času staranja najbolj oksidiran, kar potrjuje tudi najvišja vrednost karbonilnega indeksa za ta vzorec. Pri slednjem je bilo za metilparaben torej največ razpoložljivih vezavnih mest. Triklosan se je v povprečju na vsak naslednji, bolj staran substrat, vezal 1,5-krat bolj, metilparaben pa 2,5-krat bolj, zato predvidevam, da je na vezavo metilparabena pomembno vplivalo tudi povečevanje hidrofilnosti. Slednja narašča s staranjem materiala. Pri tem velja poudariti, da so se na substrate vezale veliko večje koncentracije triklosana kot metilparabena. To pomeni, da je težnja triklosana po vezavi na polietilen večja od težnje metilparabena.

Metilparaben se na nestarano polietilensko folijo 2 ni adsorbiral. Temu pripisujem enake razloge kot za vezavo metilparabena na nestarano polietilensko folijo 1. Pri sledečih vzorcih polietilenske folije 2, starane 168 h, 495 h in 801 h, se je koncentracija adsorbiranega metilparabena, tako kot pri vezavi na polietilensko folijo 1, povečevala sorazmerno glede na čas staranja in večanje karbonilnega indeksa. Najmanj onesnaževala se je vezalo na substrat, ki je bil podvržen pospešenemu staranju 168 h, največ pa na substrat, staran 801 h. Na slednjega se je vezalo 1,4-krat več onesnaževala kot na polietilensko folijo 2, starano 495 ur. S staranjem so bili materiali vedno bolj oksidirani, zaradi česar se je povečevalo število vezavnih mest, kar potrjujejo tudi izsledki raziskave karbonilnih indeksov za te folije. S staranjem in posledično večanjem števila prostih vezavnih mest se torej povečuje tudi koncentracija adsorbiranega metilparabena. Vezava slednjega tako narašča z večanjem karbonilnega indeksa.



Slika 22: Vezava metilparabena v odvisnosti od karbonilnega indeksa

Trend naraščanja adsorbirane koncentracije metilparabena iz vodne raztopine triklosana in metilparabena na polietilensko folijo 1 je sorazmeren glede na karbonilni indeks. Na polietilensko folijo 1, ki ni bila izpostavljena postopku pospešenega staranja

in je imela vrednost karbonilnega indeksa 0, se metilparaben ni vezal, na folijo starano 495 h pa se je adsorbiralo približno 1,1-krat več onesnaževala kot na folijo, starano 168 h. Prav tako se je na polietilensko folijo z najvišjim karbonilnim indeksom (0,77) vezalo 1,1-krat več onesnaževala kot na polietilensko folijo 1, starano 495 h, s karbonilnim indeksom 0,49. Vezava metilparabena iz raztopine triklosana in metilparabena na polietilensko folijo 1 je precej manj intenzivna od vezave metilparabena iz vodne raztopine metilparabena na enako folijo. To pomeni, da je prisotnost triklosana pri metilparabenu zavirala intenziteto adsorpcije na polietilensko folijo 1. Triklosan ima, glede na metilparaben, očitno precej večjo težnjo po vezavi na polietilen, zaradi česar ostane manj razpoložljivih vezavnih mest za metilparaben.

Metilparaben iz vodne raztopine triklosana in metilparabena se je vezal že na polietilensko folijo 2, ki ni bila izpostavljena staranju. To je edini primer vezave metilparabena na nestaran substrat. Kot že omenjeno, polietilenska folija 2 najverjetneje zaradi vsebnosti katalizatorja oksidacije in stabilizatorjev ter barvil vsebuje več vezavnih mest od polietilenske folije brez omenjenih dodatkov. To pojasni vezavo onesnaževala na nestarano polietilensko folijo 2 v primerjavi z nestarano polietilensko folijo 1. Glede na to, da je pri polietilenski foliji 1 triklosan zaviral vezavo metilparabena, je zelo nenavadno, da se je slednji vezal na nestaran substrat ravno iz raztopine triklosana in metilparabena, ne pa iz vodne raztopine, kjer je bil prisoten le metilparaben. Vzorcem polietilenske folije 2 se je koncentracija adsorbiranega metilparabena iz raztopine triklosana in metilparabena prav tako povečevala sorazmerno s karbonilnim indeksom. Najmanj onesnaževala se je adsorbiralo na nestaran substrat, nekoliko več na substrat, ki je bil podvržen pospešenemu staranju 168 h, največ pa na substrat, staran 801 h. Razlogi za opisane rezultate so opredeljeni pri interpretaciji adsorpcije metilparabena iz raztopine metilparabena na polietilensko folijo 2.

Metilparaben iz raztopine triklosana in metilparabena se je na polietilensko folijo 2 vezal približno tako intenzivno, kot metilparaben iz vodne raztopine metilparabena.

Celokupno gledano je vezava metilparabena iz obeh raztopin na polietilensko folijo 2 precej intenzivnejša od vezave na polietilensko folijo 1. Metilparaben se na substrate namreč veže glede na stopnjo oksidacije. Ravno zaradi vsebnosti katalizatorja oksidacije pa je oksidacija polietilenske folije 2 potekala hitreje kot pri polietilenu brez katalizatorja. To potrjujejo tudi vrednosti karbonilnih indeksov, ki se pri polietilenski foliji 2 večajo hitreje kot pri polietilenski foliji 1.

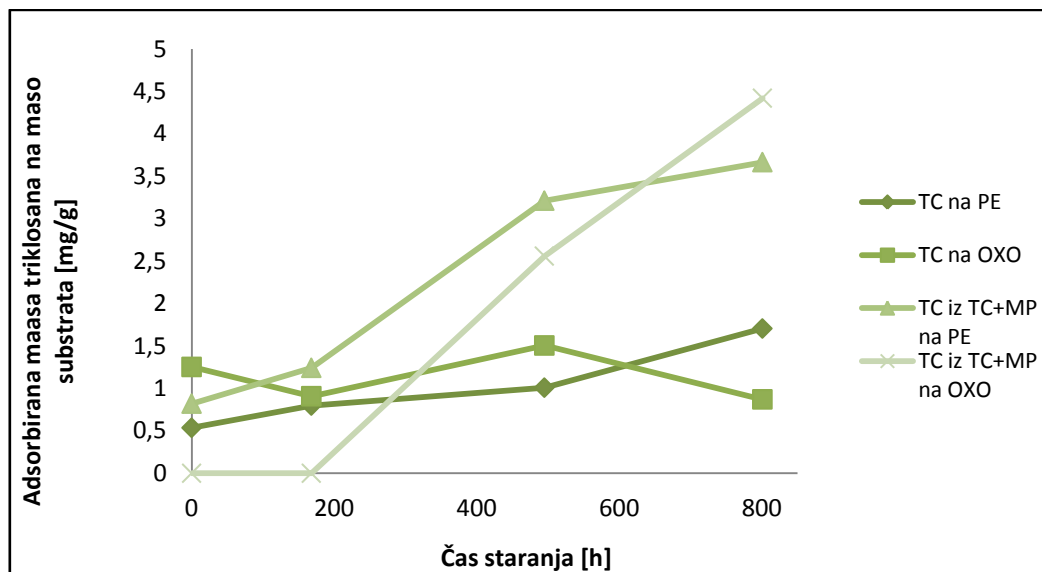
4.2.3.2 Koncentracija triklosana adsorbiranega na substrate

Tabela 9: Rezultati vezave triklosana

	Triklosan (TC)					TC iz mešanice TC in MP				
	POVP [pA]	C [mg/L]	AM [mg]	POVP zatehte	AM/MS [mg/g]	POVP [pA]	C [mg/L]	AM [mg]	POVP zatehte	AM/MS [mg/g]
PE (t ₀)	vzorci 1, 2, 3					vzorci 7T, 8T, 9T				
	32,849	13,620	0,136	0,2542	0,536	45,486	20,858	0,209	0,2540	0,821
PE (t ₁)	vzorci 23, 24, 25					vzorci 29T, 30T, 31T				
	44,677	20,395	0,204	0,2556	0,798	63,935	31,426	0,314	0,2528	1,243
PE (t ₂)	vzorci 45, 46, 47					vzorci 51T, 52T, 53T				
	54,039	25,757	0,258	0,2554	1,009	151,054	81,325	0,813	0,2531	3,213
PE (t ₃)	vzorci 67, 68, 69					vzorci 73T, 74T, 75T				
	84,580	43,250	0,433	0,2535	1,706	173,558	94,214	0,942	0,2569	3,667
OXO (t ₀)	vzorci 12, 13, 14					vzorci 18T, 19T, 20T				
	65,054	32,066	0,321	0,2559	1,253	/	/	/	/	/
OXO (t ₁)	vzorci 34, 35, 36					vzorci 40T, 41T, 42T				
	48,880	22,802	0,228	0,2512	0,908	/	/	/	/	/
OXO (t ₂)	vzorci 56, 57, 58					vzorci 62T, 63T, 64T				
	75,746	38,190	0,382	0,2536	1,506	122,884	65,195	0,652	0,2546	2,560
OXO (t ₃)	vzorci 78, 79, 80					vzorci 84T, 85T, 86T				
	47,576	22,056	0,221	0,2537	0,871	203,501	111,365	1,114	0,2519	4,421

Pomen oznak v Tabeli 9:

- v skrajno levem stolpcu so različno dolgo starani substrati označeni enako kot pri matriki poskusov (Tabela 1)
- oznaka POVP v pA predstavlja povprečje površin treh kromatografskih vrhov
- C v mg/L označuje preračunano vrednost koncentracij onesnaževal v vzorcih
- oznaka AM v mg predstavlja adsorbirano maso onesnaževal
- POVP zatehte označuje povprečje zateht treh vzorcev
- oznaka AM/MS v mg/g predstavlja adsorbirano maso onesnaževal na maso substrata (povprečje zateht treh vzorcev)



Slika 23: Vezava triklosana v odvisnosti od časa staranja

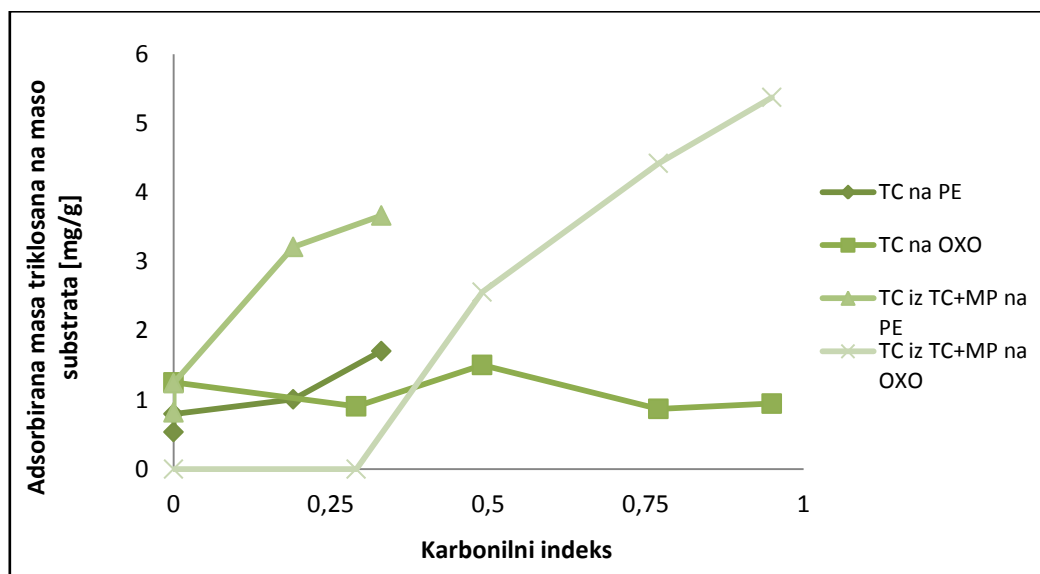
Triklosan se je v manjši količini vezal že na polietilensko folijo 1, ki ni bila izpostavljena pospešenemu staranju. Rezultat je presenetljiv, saj je bilo pričakovati, da nov, nepoškodovan material, nima primernih mest za vezavo modelnih onesnaževal. Karbonilni indeks za ta vzorec je namreč 0. Najverjetneje je glavni razlog za vezavo velika težnja triklosana po vezavi na hidrofozne organske materiale, kar je po Rule K. in sod. (2005) pripisati relativno visokemu porazdelitvenemu koeficientu med oktanolom in vodo, ki za triklosan znaša 4,8 pri nevtralnem pH. Prav tako se triklosan zaradi nizke topnosti v vodi (10 do 40 mg/L pri sobni temperaturi), hitro veže na hidrofozne trdne delce (SCCS, 2010: 31). Nestarana polietilenska folija 1 je močno hidrofozne narave in je zato v vodnem okolju dober substrat za vezavo hidrofobnih spojin. Polietilenska folija je, kljub temu da ni bila starana, vsebovala nekaj mest primernih za adsorpcijo, ki so nastala že tekom postopka obdelave materiala. V tem primeru bi vezavna mesta lahko predstavljale maloštevilne kromoforne skupine, tvorjene med nastankom in obdelavo materiala. To pa so lahko tudi razni pigmenti, kovinske nečistoče in aromatske skupine.

Nekoliko intenzivneje se je triklosan vezal na polietilensko folijo 1, starano 168 h. To je posledica večjega števila vezavnih mest, ki so se tvorila kot posledica staranja, pa vendar pri vrednotenju razgradnje substratov s FT-IR spektroskopijo, v spektru te folije še ni bilo vidnega karbonilnega vrha. Pri polietilenski foliji 1 se je ta pojavil šele pri vzorcu staranem 495 h. Polietilenska folija 1 namreč nima dodanega katalizatorja oksidacije, na katero je polietilen zaradi visoke molekulske mase, nepolarnih vezi in semi-kristalinične zgradbe, relativno odporen (Roy P. K. in sod., 2011). Vseeno pa je uporabljena polietilenska folija nizke gostote, glede na ostale obstoječe polietilene, dovzetnejša za nastanek vezavnih mest, saj jo v velikem odstotku gradi amorfna regija. Strukturna zgradba LDPE je značilno ataktična, zaradi česar je material relativno nizko kristaliničen (<60 %) (Paabo in Levin, 1987). Oksidacija večinoma poteka v amorfnem delu materiala, kjer je difuzija kisika bistveno višja kot v kristaliničnem delu (Rånby in Rabek, 1975). Znano je, da je bolj kristalinična snov odpornejša na oksidacijo (Rijavec T., 2000).

Na polietilensko folijo 1, starano 495 h, se je vezalo približno 1,3-krat več triklosana kot na folijo, starano 168 h. Oksidacijo materiala in s tem nastanek absorptivno

občutljivejših mest makromolekule, potrjuje tudi vrednost karbonilnega indeksa za ta substrat, ki je večja od 0. Plastične folije so bile med staranjem izpostavljene hkratnemu delovanju foto- in termorazgradnje. Neoksidiran polietilen zaradi vsebnosti nepolarnih vezi ni dovzeten za vezavo vode. V komori prisotna vlaga torej ni imela večjega vpliva na razgradnjo, saj ni potekla hidroliza materiala. Na polietilensko folijo 1, starano 801 h, se je adsorbiralo največ triklosana. Material je po tem času staranja bil najbolj oksidiran, kar potrjuje tudi vrednost karbonilnega indeksa za ta vzorec, ki znaša 0,33 in je od zgoraj omenjenih, najvišja. Tako je bilo za triklosan pri tem materialu razpoložljivih največ vezavnih mest.

Količina adsorbiranega triklosana iz vodne raztopine triklosana na polietilensko folijo 2 s časom staranja ni naraščala, ampak je nihala okoli konstantne vrednosti (*Slika 23*). V primeru polietilenske folije 2 torej vezava triklosana ni bila odvisna od vrednosti karbonilnega indeksa oz. stopnje razgradnje materiala. Rezultat je bil popolnoma nepričakovan. Sprva se mi je zdelo najverjetneje, da je to posledica napak pri izvajanju eksperimenta, zato sem se odločila, da analize ponovim. Kot rezultat adsorpcije triklosana na polietilensko folijo 2 sem ponovno dobila nihanje adsorbiranih mas triklosana v območju prvega poskusa, s čimer sem lahko z gotovostjo zavrnila kakršnekoli napake pri vzpostavitvi eksperimenta. Prav tako sem, glede na slepe vzorce, katerih kromatogrami niso vsebovali signalov za triklosan ali metilparaben, zavrnila možnost onesnaženja vzorcev.



Slika 24: Vezava triklosana v odvisnosti od karbonilnega indeksa

Triklosan iz vodne raztopine triklosana in metilparabena se je na polietilensko folijo 1 vezal s podobnim trendom, kot so naraščale adsorbirane koncentracije triklosana iz vodne raztopine triklosana na enak substrat. Adsorbirana masa onesnaževala na maso substrata je, tako kot pri vezavi iz vodne raztopine triklosana, naraščala z višanjem vrednosti karbonilnih indeksov (*Slika 24*). Ključna razlika med adsorpcijo triklosana iz raztopine triklosana in metilparabena in triklosana iz vodne raztopine triklosana na polietilensko folijo 1 je bila, da je bila adsorpcija triklosana na vse substrate (ne glede na starost) veliko intenzivnejša pri vezavi iz vodne raztopine triklosana in metilparabena, kot pri vezavi iz vodne raztopine, kjer je bil samo triklosan. To pomeni, da je prisotnost metilparabena pri triklosanu povečala težnjo po adsorpciji na polietilensko folijo 1.

Enako sem ugotovila tudi pri primerjavi rezultatov vezave triklosana iz vodne raztopine triklosana in metilparabena na polietilensko folijo 2 in vezave triklosana iz vodne raztopine triklosana na enak substrat. Prisotnost metilparabena je triklosanu povečala težnjo po vezavi tudi v primeru adsorpcije na polietilensko folijo 2. Rezultat kaže na pomemben pojav, ki ga pri realnih vzorcih iz okolja pogosto spregledamo, saj na to nismo pozorni. V okolju namreč nikoli nimamo samo enega substrata in enega onesnaževala, ampak je prisotnih neskončno možnih kombinacij, obnašanje enega onesnaževala pa se v prisotnosti drugega očitno lahko popolnoma spremeni. Vzpostavitev eksperimenta pod nadzorovanimi pogoji je zato v tem primeru bila ključna, saj tega z analizo realnih vzorcev iz okolja nikoli ne bi zaznali. Celostno gledano rezultati razkrivajo, da adsorpcija triklosana na oksidativno razpadljivo polietilen ni nujno neodvisna od stopnje oksidacije, kot sem ugotovila na podlagi rezultatov vezave triklosana iz vodne raztopine triklosana na ta substrat. Ob prisotnosti metilparabena je bila namreč adsorpcija triklosana intenzivnejša in je naraščala v odvisnosti od karbonilnega indeksa. To seveda ne pomeni, da se triklosan vedno odziva enako v sinergiji z vsemi onesnaževali, potrjuje pa, da vezava na plastične substrate ni nujno odvisna le od staranja oz. oksidacije materiala, ampak ima velik vpliv tudi sinergija med prisotnimi onesnaževali.

Ugotovitve so presenetljive in zaskrbljujoče ter odpirajo mnoga nova vprašanja o kompleksnosti pojava in medsebojnem učinkovanju onesnaževal pri vezavi na mikrodelce. Za boljše razumevanje pojava medsebojnega delovanja onesnaževal bi bilo potrebno vzpostaviti še mnoge študije.

Zaradi hidrofobnosti in visokega porazdelitvenega koeficienta med oktanolom in vodo se je triklosan na substrate, celostno gledano, vezal intenzivneje od metilparabena.

4.2.3.3 Koncentracija onesnaževal adsorbiranih na neznano staro oksidativno razpadljivo polietilensko folijo

Tabela 10: Vezava onesnaževal na neznano staro oksidativno razpadljivo polietilensko folijo

Metilparaben (MP)						MP iz mešanice TC in MP					
vzorci	POVP [pA]	C [mg/L]	AM [mg]	POVP zatehte	AM/MS [mg/g]	vzorci	POVP [pA]	C [mg/L]	AM [mg]	POVP zatehte	AM/MS [mg/g]
89, 90, 91	149,047	80,253	0,803	0,2530	3,172	95P, 96P, 97P	150,508	80,895	0,809	0,2481	3,261
Triklosan (TC)						TC iz mešanice TC in MP					
92, 93, 94	50,924	23,973	0,240	0,2535	0,947	95T, 96T, 97T	248,762	137,289	1,373	0,2554	5,376

V Tabeli 10 so predstavljeni rezultati vezave onesnaževal na neznano staro oksidativno razpadljivo polietilensko folijo. S primerjavo teh rezultatov in rezultatov vezave onesnaževal na polietilensko folijo 2 lahko potrdim, da vezava metilparabena narašča z oksidacijo oz. s karbonilnim indeksom, saj se ga je največ vezalo ravno na najdlje staran substrat z najvišjo vrednostjo karbonilnega indeksa. Prav tako se je na neznano staro folijo več triklosana vezalo iz raztopine triklosana in metilparabena, kot iz same raztopine triklosana. S tem potrjujem, da metilparaben poveča vezavo triklosana na polietilen. Najmanj intenzivno se je na ta substrat prav tako vezal triklosan, vendar iz vodne raztopine brez metilparabena, kar je potrditev več za

ugotovitev, da se triklosan na folijo s katalizatorjem oksidacije ne adsorbira v odvisnosti od karbonilnega indeksa, v kolikor ni prisotnega metilparabena.

4.2.3.4 Dodatne ugotovitve

Med samim potekom adsorpcije onesnaževal iz vodnih raztopin na substrate sem opazila, da delci polietilenske folije 2 in delci neznano stare oksidativno razpadljive polietilenske folije plavajo v vodnem stolpcu oziroma že skoraj tonejo na dno, medtem ko so delci polietilenske folije 1 skozi celoten eksperiment plavali na gladini (*Slika 25*). Pri polietilenski foliji 2 so nestarani delci in delci starani 168 h in 495 h, prav tako plavali na gladini. To potrjuje teorijo o večanju hidrofilnosti substrata s staranjem oz. oksidacijo. Kljub temu da ima polietilen nižjo gostoto od vode, in ga po navadi pričakujemo le na površini, je ta del eksperimenta dokazal, da lahko ta material v vodi potone tudi na dno. Rezultat razloži tudi nekatere najdbe polietilena v sedimentu (Claessens M. in sod., 2011).



Slika 25: Substrati v vodnem stolpcu: neznano star oksidativno razpadljivi polietilen (levo), polietilenska folija 2 (sredina), polietilenska folija 1 (desno)

5 ZAKLJUČKI

Vezava onesnaževal na plastične delce v okolju je odvisna od različnih dejavnikov in predstavlja pereč okoljski problem. Z raziskovalnim delom v sklopu diplomske naloge sem želela ugotoviti, kako starost plastike vpliva na količino adsorbiranih onesnaževal. Obstajajo študije, ki so dokazale, da se na plastične delce v okolju vežejo onesnaževala, vendar pa nisem zasledila informacij o tem, kaj vse vpliva na vezavo. V svojem delu sem preverila dejavnik staranja pod vplivom UV svetlobe in sovplov onesnaževal.

Uporabila sem dva substrata, običajno polietilensko folijo in polietilensko folijo z dodatkom katalizatorja oksidacije. Poleg sprememb, vidnih s prostim očesom, sem staranje materiala spremljala tudi s FT-IR spektroskopijo in z določanjem karbonilnega indeksa, kar se je izkazalo kot učinkovita metoda za sledenje stopnji oksidacije substratov. Vrednost karbonilnega indeksa je s časom staranja polietilenskih folij (z oksidacijo) naraščala, po pričakovanjih pri običajnem polietilenu počasneje, pri polietilenu z dodanim katalizatorjem oksidacije pa hitreje. To je bilo jasno videti na FT-IR spektrih substratov, kjer so bili vrhovi pri 1715 cm^{-1} intenzivnejši pri oksidativno razpadljivem polietilenu kot pri običajnem polietilenu. Hitrejše staranje polietilena, ki vsebuje katalizator oksidacije, potrjuje tudi dejstvo, da je ta substrat že po 495 h postal lomljiv, po 801 h pospešenega staranja pa je začel že razpadati, medtem ko je običajni polietilen skozi ves čas staranja ohranil trdnost, malo je upadla le elastičnost materiala. Nadalje bi bilo zanimivo in priporočljivo mehanske in strukturne spremembe materiala, ki se vršijo tekom staranja, tudi meriti in ne le empirično oceniti.

Analize so potrdile predpostavko, da se bosta obe onesnaževali vezali na izbrane substrate. Intenzivnost vezave metilparabena je bila po pričakovanjih pogojena predvsem s stopnjo oksidacije oz. z vrednostjo karbonilnega indeksa. Višji kot je bil karbonilni indeks oz. daljši kot je bil čas pospešenega staranja, več onesnaževala se je vezalo na substrat. Enako je veljalo tudi za vezavo triklosana na običajni polietilen, ne pa tudi za vezavo na substrat s katalizatorjem oksidacije. Na slednjega je namreč vezava triklosana s karbonilnim indeksom naraščala le, ko je bil prisoten metilparaben, ko ga ni bilo, pa je koncentracija adsorbiranega triklosana nihala okoli konstantne vrednosti. Adsorpcija onesnaževal na plastične substrate torej ni nujno odvisna le od staranja oz. oksidacije materiala, ampak je lahko pogojena tudi z medsebojnimi učinki prisotnih onesnaževal.

Zaradi hidrofobnosti in visokega porazdelitvenega koeficienta med oktanolom in vodo se je triklosan na substrate, celostno gledano, vezal intenzivneje od metilparabena. Triklosan se je v veliko večjih količinah na substrate vezal takrat, ko je adsorpcija potekala iz vodne raztopine mešanice triklosana in metilparabena. Prisotnost metilparabena je torej triklosanu povečala težnjo po adsorpciji na substrate.

V kolikor se je onesnaževalo vezalo v odvisnosti od karbonilnega indeksa, je bila adsorpcija v primerjavi z običajnimi, intenzivnejša na oksidativno razpadljivi polietilen. Slednji v naravi torej predstavlja boljši adsorbent za onesnaževala. Ker ni biorazgradljiv, je pa občutljiv na zunanje vplive, z razgradnimi procesi relativno hitro razpade na mikrodolge z veliko površino. Na ta precej hidrofobni material se zato vežejo mnoga onesnaževala, ki vezana na delce potujejo in se kopičijo v vodnih ekosistemih. V takšni obliki jih zaužijejo tudi vodni organizmi, s čimer je omogočen vnos onesnaževal na višje prehranjevalne ravni. Rezultat potrjuje pričakovanja, saj

sem sklepala, da se bo večja količina onesnaževal vezala na substrat, ki bo hitreje oksidiral in posledično vseboval več vezavnih mest.

Kot enega glavnih rezultatov svojega dela bi izpostavila ugotovitev, da adsorpcija onesnaževal na plastične substrate ni odvisna le od staranja oz. oksidacije materiala, ampak je lahko pogojena tudi z medsebojnimi učinki prisotnih onesnaževal. Rezultat je zaskrbljujoč in odpira mnoga nova vprašanja o kompleksnosti pojava in medsebojnem učinkovanju onesnaževal pri vezavi na mikrodelce, kar bi bilo smiselno raziskati v nadaljnjih študijah. Podobne ugotovitve nisem zasledila še v nobeni drugi raziskavi.

Za natančnejše razumevanje procesa vezave onesnaževal na plastične delce v okolju bi bilo potrebno opraviti še veliko raziskav, saj je ta segment znanja o vplivu plastike na okolje močno okrnjen. To delo je eno prvih, ki se ukvarja z opisano problematiko. Nove informacije z omenjenega področja bi bilo smiselno pridobiti s študijami realnih vzorcev v okolju in jih primerjati s temi, vzpostavljenimi v nadzorovanih pogojih. Podrobneje bi bilo zanimivo raziskati tudi vpliv oksidativno razpadljive plastike z vezanimi onesnaževali na okolje.

6 VIRI

- 1 Akatherm. 2011. Specification Manual PE pressure fittings. Application of Akatherm PE pressure fittings.: str. 19, 20
URL: <http://www.akatherm.com/>
(pregledano 03. maja 2014)
- 2 Andersen A. 2008. Final Amended Report on the Safety Assessment of Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Isopropylparaben, Butylparaben, Isobutylparaben, and Benzylparaben as used in Cosmetic Products. *International Journal of Toxicology*, 4: 1–82
- 3 Andrady A. L. 2011. Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62: 1596–1605
- 4 Andrady A. L., Neal M. A. 2009. Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Sciences*, 364: 1977–1984
- 5 Arthur C., Baker J. Bamford H. 2009. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris. Washington, University of Washington: str. 10, 11, 33
- 6 Arutchelvi J., Sudhakar A., Doble M., Bhaduri S., Uppara P. V. 2008. Biodegradation of polyethylene and polypropylene. *Indian Journal of Biotechnology*, 7: 9-22
- 7 Atkins P. W., Clugston M. J., Frazer M. J., Jones A. Y. 1998. KEMIJA – zakonitosti in uporaba – anorganska kemija – organska kemija za gimnazijo. Ljubljana, Tehniška založba Slovenije: str. 262, 263
- 8 ATLAS: Material testing solutions - katalog. 2011. Pub. No. 2066. An AMETEK Company. USA, Network of Weathering: Products & Services: str. 20
- 9 Barnes D. K. A., Galgani F., Thompson R. C., Barlaz M. 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Sciences*, 364: 1985–1998
- 10 Bedoux G., Roig B., Thomas O., Dupont V., Le Bot B. 2012. Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environmental Science and Pollution Research (international)*, 19: 1044–1065
- 11 Bioplastics - Opportunity for the future, 2013. Brošura pripravljena v okviru projekta Plastique.
URL: http://issuu.com/plasticproject/docs/bioplastics_-_opportunity_for_the_f
(pregledano 06. junija 2014)
- 12 Boettner E. A., Ball G. L., Weiss B. 1973. Combustion products from the incineration of plastics. Washington, Environmental protection agency: str. 80

- 13 Bowmer, T., Kershaw, P.J. 2010. Proceedings of the GESAMP International Workshop on plastic particles as a vector in transporting persistent, bio-accumulating and toxic substances in the oceans. *GESAMP Reports & Studies*, 82: 1–68
- 14 Browne M. A., Crump P., Niven S. J., Teuten E., Tonkin A., Galloway T., Thompson R. 2011. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environmental Science and Technology*, 45: 9175–9179
- 15 Carsten von der Ohe P., Schmitt-Jansen M., Slobodnik J., Brack W. 2012. Triclosan—the forgotten priority substance? *Environmental Science and Pollution Research*, 19: 585–591
- 16 Chiellini E., Corti A., D'Antone S., Baciú R. 2006. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91: 2739–2747
- 17 Claessens M., De Meester S., Van Landuyt L., De Clerck K., Janssen C. R. 2011. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution Bulletin*, 62: 2199–2204
- 18 Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T.S. 2011. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 62: 2588–2597
- 19 Crinnion W. J. 2010. Toxic Effects of the Easily Avoidable Phtalates and Parabens. *Alternative Medicine Review*, 3, 15: 190–196
- 20 Dagevos J., Kinsey S., Carroll C., Abbing M. R. 2012. Micro plastics in personal care products. Position Paper: 1–4
- 21 Danish Ministry of the Environment: Environmental Protection Agency. 2013. Survey of parabens: Part of the LOUS-review. Environmental Project No. 1474: str. 12, 14, 38 - 40, 43
- 22 Dann A. B., Hontela A. 2011. Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. *Journal of Applied Toxicology*, 31: 285–311
- 23 Darbre P. D., Aljarrah A., Miller W. R., Coldhan N. G., Sauer M. J., Pope G. S. 2004. Concentrations of Parabens in Human Breast Tumors. *Journal of Applied Toxicology*, 24: 5–13
- 24 Denonick S., De Wilde B. 2013. Benefits and challenges of BIO- and OXO-degradable plastics: A Comparative literature study. Final report. Belgium, OWS N.V: str. 50, 51
- 25 Dolinar M., Gomboc M., Halas N., Hohnec A., Popit M., Primožič J., Pušavec G., Reberšek T., Rejec B., Simonišek U. 2009. Antiseptiki. Seminarska naloga. Inštitut za farmakologijo in eksperimentalno toksikologijo. Medicinska fakulteta, Univerza v Ljubljani: str. 15

- 26 Dye C., Schlabach M., Green J., Remberger M., Kaj L., Palm-Cousins A., Brorström-Lundén E. 2007. Bronopol, Resorcinol, m-Cresol and Triclosan in the Nordic Environment. *TemaNord*: 585
- 27 European Bioplastics. 2009. "OXO-Biodegradable" plastics: Position paper. URL: en.european-bioplastics.org (pregledano 05. aprila 2014)
- 28 Furukawa T., Sato H., Kita Y., Matsukawa K., Yamaguchi H., Ochiai S., Siesler H. W., Ozaki Y. 2006. 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*: 1, 38: 1127–1136
- 29 Gil E. S., Andrade C. H., Barbosa N. L., Braga R. C., Serrano S. H. P. 2012. Cyclic voltammetry and computational chemistry studies on the evaluation of the redox behavior of parabens and other analogues. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23: 565–572
- 30 Glaser A. 2004. The Ubiquitous Triclosan: A common antibacterial agent exposed. *Pesticides and You*, 3, 24: 12–17
- 31 González-Mariño I., Quintana J. B., Rodríguez I., Cela R. 2011. Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS). *Water Research*, 45: 6770–6780
- 32 Gregory M. R. 2009. Environmental implications of plastic debris in marine settings—entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions: A review. *Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Sciences*, 364: 2013–2025
- 33 Horvat P., 2014. Slika mikroplastike posneta z stereomikroskopom Leica DMS100. Ljubljana, Kemijski inštitut.
- 34 Jabukowicz I., Enebro J. 2012. Effects of reprocessing of oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials. *Polymer Degradation and Stability*, 97: 316–321
- 35 Jeffery G. H., Bassett J., Mendham J., Denney R. C. 1989. Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis – Fifth edition. Great Britain, Longman Scientific & Technical: str. 242
- 36 Jeftić L., Sheavly S., Adler E. 2009. Marine litter: A global challenge. Nairobi, United Nations Environment Programme: str. 9
- 37 Kirchhof M. G., de Gannes G. C. 2013. The Health Controversies of Parabens. *Skin Therapy Letter*, 2: 18
- 38 Kounity M., Lemaire J., Delort A. M. 2006. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere*, 64: 1243–1252

- 39 Larkin P. J. 2011. Infrared and raman spectroscopy. Amsterdam, Elsevier: str. 99, 125–133
- 40 Leksikon Cankarjeve založbe. 1985. Okolje. Ljubljana, Cankarjeva založba: str. 10
- 41 Liao C., Chen L., Kannan K. 2013. Occurrence of parabens in foodstuffs from China and its implications for human dietary exposure. *Environment International*, 57–58: 68–74
- 42 Lutteroti S. 2014. Uvod u kemijsku analizu – 7. izdanje. Zagreb, Sveučilište u Zagrebu: Farmaceutsko-biokemijski fakultet: str. 212
- 43 Mato Y., Isobe T., Takada H., Kanehiro H., Ohtake C., Kaminuma T. 2001. Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. *Environmental Science and Technology*, 35: 318–324
- 44 Ma W., Wang L., Guo Y., Liu L., Qi H., Zhu N., Gao C., Li Y., Kannan K. 2013. Urinary Concentrations of Parabens in Chinese Young Adults: Implications for Human Exposure. *Archives of environmental Contamination and Toxicology*, 3, 65: 611–618
- 45 McMahon T., Shamim N., Gowda S., Leighton T. 2008. United States Environmental Protection Agency – USEPA. 5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol (Triclosan): Risk Assessment for the Reregistration Eligibility Decision (RED) Document. Case No 2340. DP Barcode 343544. PC Code: 054901: str. 9
- 46 Nasri B., Saillé C., Fouché O. 2011. The parabens and individual wastewater treatment system: What about the role of soil in purifying the treated wastewater? Third seminar of European PhD students working on various subjects in the field of Water & Health. Project ANCRES: str. 3, 5, 12
- 47 Nikolaou A., Lofrano G. 2012. Detection of Transformation Products of Emerging Contaminants: Chapter 2. Green Technologies for Wastewater Treatment: str. 25
- 48 Nowak B., Pająk J., Karcz J. 2012. Biodegradation of Pre-Aged Modified Polyethylene Films. *Scanning Electron Microscopy*: 643–670
- 49 Ogata Y., Takada H., Mizukawa K., Hirai H., Iwasa S., Endo S., Mato Y., Saha M., Okuda M., Nakashima A., Murakami M., Zurcher N., Booyatumanondo R., Zakaria M. P., Dung L. Q., Gordon M., Miguez C., Suzuki S., Moore C., Karapanagioti H. K., Weerts S., McClurg T., Burres E., Smith W., Van Velkenburg M., Lang J. S., Lang R. C., Laursen D., Danner B., Stewardson N., Thompson R. C. 2009. International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Marine Pollution Bulletin*, 58: 1437–1446
- 50 Ojeda T. F. M., Dalmolin E., Forte M. M. C., Jacques R. J. S., Bento F. M., Camargo F. A. O. 2009. Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, 94: 965–970

- 51 Paabo M., Levin B. C. 1987. A literature review of the chemical nature and toxicity of the decomposition products of polyethylenes. *Fire and materials*, 11: 55–70
- 52 Palatinus A., Kržan A., Forte J., Peterlin M. 2012. Odpadki v morju in prva ocena prisotnosti mikrodcelcev plastike v slovenskem morju. *Gospodarjenje z okoljem*, 21, 82: 2–8
- 53 PlasticsEurope. 2012. Polyethylene (PE)
URL: <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics/11148/polyolefins/polyethylene.aspx>
(pregledano 06. maja 2014)
- 54 PlasticsEurope. 2013. Plastics – the Facts 2013: An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2012. Brussels, PlasticsEurope: str. 10, 16
URL: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx?FolID=2>
(pregledano 11. aprila 2014)
- 55 Polimerni materiali – učno gradivo. Šolski center Novo mesto.
URL: <http://www.scnm.si>
(pregledano 19. maja 2014)
- 56 Rånby B., Rabek J. F. 1975. Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers: Principles and applications. London. John Wiley and sons: str. 42, 43, 48–61
- 57 Reddy M. M., Deighton M., Gupta R. K., Bhattacharya S. N., Parthasarathy R. 2008. Biodegradation of oxo-biodegradable polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 111: 1426–1432
- 58 Ricart M., Guasch H., Alberch M., Barceló D., Bonnineau C., Geiszinger A., la Farré M., Ferrer J., Ricciardi F., Romaní A. M., Morin S., Proia L., Sala L., Sureda D., Sabater S. 2010. Triclosan persistence through wastewater treatment plants and its potential toxic effects on river biofilms. *Aquatic Toxicology*, 100: 346–353
- 59 Rijavec T. 2000. Delovanje sončne svetlobe na vlakna: Absorpcija svetlobe, emisijski pojavi in svetlobna obstojnost. *Tekstilec*, 43: 86–102
- 60 Roy P. K., Hakkarainen M., Varma I. K., Albertsson A. C. 2011. Degradable Polyethylene: Fantasy or Reality. *Environmental Science and Technology*, 45: 4217–4227
- 61 Rule K. L., Ebbett V. R., Vikesland P. J. 2005. Formation of Chloroform and Chlorinated Organics by Free-Chlorine-Mediated Oxidation of Triclosan. *Environmental Science and Technology*, 39: 3176–3185
- 62 Schweizer H. P. 2001. Triclosan: a widely used biocide and its link to antibiotics. *FEMS Microbiology Letters*, 202: 1–7

- 63 Scientific Committee on Consumer Products – SCCP. 2005. Extended Opinion on the Safety Evaluation of Parabens. European Commission: str. 3
- 64 Scientific Committee on Consumer Products – SCCP. 2006. Opinion on Parabens: COLIPA n° P82. European Commission: str. 3
- 65 Scientific Committee on Consumer Products – SCCP. 2009. Opinion on Triclosan: COLIPA n° P32. European Commission: str. 6, 8, 9
- 66 Scientific Committee on Consumer Safety – SCCS. 2010. Opinion on triclosan: Antimicrobial Resistance. European Commission: str. 14, 20, 21, 31
- 67 Sherman Hsu C.-P. 1997. Infrared Spectroscopy: Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry – Chapter 15. Settle F. (ed.). New Jersey, Prentice Hall PTR: str. 249
- 68 Sheu C. W., Salomon D., Simmons J. L., Sreevalsan T., Freese E. 1975. Inhibitory Effects of Lipophilic Acids and Related Compounds on Bacteria and Mammalian Cells. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 3, 7: 349–363
- 69 Singer H., Müller S., Tixier C., Pillonel L. 2002. Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments. *Environmental Science and Technology*, 36: 4998–5004
- 70 Snively D. L., Dubsky J. 1996. Near-IR spectra of polyethylene, polyethylene glycol and polyvinylethyl ether. *Journal of Polymer Science*, 34: 2575–2579
- 71 Solubility of methylparaben in organic solvents. 2014. Open Notebook Science Solubility Challenge.
URL:<http://lxsrv7.oru.edu/~alang/onsc/solubility/allsolvents.php?solute=methylparaben>
(pregledano 19. aprila 2014)
- 72 Susič R. 2001. Vaje iz instrumentalne analize – Skripta (ponatis). Ljubljana, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani.
- 73 Svete J. 1999. Preparativna organska kemija. Ljubljana, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: str. 51–53, 70
- 74 Tavares R. S., Martins F. C., Oliveira P. J., Ramalho-Santos J., Peixoto F. P. 2009. Parabens in male infertility—Is there a mitochondrial connection? *Reproductive Toxicology*, 27: 1–7
- 75 Teuten E. L., Saquing J. M., Knappe D. R. U., Barlaz M. A., Jonsson S., Björn A., Rowland S. J., Thompson R. C., Galloway T. S., Yamashita R., Ochi D., Watanuki Y., Moore C., Viet P. H., Tana T. S., Prudente M., Boonyatumanond R., Zakaria M. P., Akkhavong K., Ogata Y., Hirai H., Iwasa S., Mizukawa K., Hagino Y., Imamura A., Saha M., Takada H. 2009. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Sciences*, 364: 2027–2045

- 76 Thomas N., Clarke J., McLauchlin A., Patrick S. 2010. Assessing the Environmental Impacts of Oxo-degradable Plastics Across Their Life Cycle. London, Department for Environment, Food and Rural Affairs: str. 6, 7, 30, xliii, xliv, xlvii
- 77 Thompson R. C., Moore C. J., vom Saal F. S., Swan S. H. 2009. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Sciences*, 364: 2153–2166
- 78 Kinds of Polyethylene and Polypropylene. 2012. Toyo Heisei Polimer. URL: http://www.toyo-heisei.co.jp/tec_info_1_2_e.html (pregledano 05. oktobra 2014)
- 79 Toxicology Data Network. TOXNET. Methylcyclohexanol: CASRN: 25639-42-3. URL: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+2910> (pregledano 05. junija 2014)
- 80 Valkova N., Lepeine F., Valeanu L., Dupont M., Labrie L., Bisailon J. G., Beaudet R., Shareck F., Villemur R. 2001. Hydrolysis of 4-Hydroxybenzoic Acid Esters (Parabens) and Their Aerobic Transformation into Phenol by the Resistant *Enterobacter cloacae* Strain EM. *Applied and Environmental Microbiology*, 67: 2404–2409
- 81 Webb H. K., Arnott J., Crawford R. J., Ivanova E. P. 2012. Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate). *Polymers*, 5: 1–18
- 82 Wille K., De Brabander H. F., De Wulf E., Van Caeter, Janssen C. R., Vanhaecke L. 2012. Coupled chromatographic and mass-spectrometric techniques for the analysis of emerging pollutants in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 35: 87–108
- 83 Yamada-Onodera K., Mukumoto H., Katsuyaya Y., Saiganji A., Tani Y. 2001. Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. *Polymer Degradation and Stability*, 72: 323–327
- 84 Yashchuk O., Portillo F. S., Hermida E. B. 2012. Degradation of polyethylene film samples containing oxodegradable additives. *Procedia Materials Science*, 1: 439–445
- 85 Ye X., Bishop A. M., Reidy J. A., Needham L. L., Calafat A. M. 2006. Parabens as Urinary Biomarkers of Exposure in Humans. *Environmental Health Perspectives*, 114: 1843–1846