

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**VEZAVA TRIKLOSANA NA VLAKNA IZ POLIETILEN
TEREFTALATA**

DIPLOMSKO DELO

Nina Nemec

Mentor: doc. dr. Andrej Kržan

Nova Gorica, 2013

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.

Nina Nemec

Zahvala

Zahvaljujem se mentorju, doc. dr. Andreju Kržanu, za usmeritev in pomoč pri izdelavi diplomskega dela. Zahvaljujem se prof. dr. Polonci Trebše za pomoč pri analizi podatkov. Iskrena hvala Petri Horvat za vse prijazne nasvete. Hvala tudi zaposlenim in mladim raziskovalcem v Laboratoriju za raziskave v okolju v Novi Gorici in Ljubljani.

Hvala očetu, mami in bratu za spodbudne besede in razumevanje. Hvala vsem bližnjim sorodnikom in prijateljem.

POVZETEK

V diplomskem delu sem raziskovala vezavo triklosana na vlakna iz polietilen tereftalata (PET) in vpliv različnih dejavnikov (stresanje, svetloba, tema, starana vlakna) na adsorpcijo triklosana iz vodnih raztopin. Adsorpcija je potekala en teden. Vlakna materiala PET so bila umetno starana pod UV-svetlobo. Za primerjavo sem kot substrat uporabila tudi cigaretno filtre iz tankih vlaken acetatne celuloze.

Za raziskavo vezave triklosana na PET sem poleg metode adsorpcije izvedla še desorpcijo in ekstrakcijo v heksan. Z uporabo plinske kromatografije sem s plamensko ionizacijskim detektorjem (GC-FID) izmerila koncentracijo vezanega triklosana, s plinsko kromatografijo z masno selektivnim detektorjem (GC-MSD) pa identificirala spojine v vzorcih.

Triklosan se je vezal na starana vlakna iz PET, najverjetneje zaradi poškodovanih vlaken, ki imajo povečane hidrofobne in adsorpcijske lastnosti, ter na vlakna iz cigaretnih filtrov, ki imajo prav tako kot vlakna PET veliko specifično površino. Vezava na starana PET-vlakna je bila višja kot v primeru vlaken iz cigaretnih filtrov. Do vezave na nova PET-vlakna ni prišlo v nobenem raziskovanem primeru. Koncentracija triklosana med adsorpcijo ni vplivala na intenziteto vezave.

Ključne besede: triklosan, PET, GC-FID, GC-MSD, adsorpcija

ABSTRACT

In my undergraduate degree I have been researching a triclosan binding to the polyethylene terephthalate (PET) fibres and an impact of various factors (shaking, light, darkness, fibers after artificial weathering) on the adsorption of triclosan from aqueous solutions. The adsorption had been in process for one week. The PET fibres were artificially weathered under UV light. For comparison, I have used cigarette filters as a substrate, made of thin acetate cellulose fibres.

Besides the method of adsorption, I have also implemented a desorption and an extraction into a hexane for the means of researching binding triclosan to PET. Using gas chromatography I measured the concentration of binded triclosan with flame ionization detector (GC-FID). Using the same method but a different detector, I identified the compounds in the samples with the help of mass spectrometry (GC-MS).

Triclosan has bound to the artificially weathered PET fibres, most likely because of the damaged fibres with increased hydrophobic and adsorptive characteristics. It has also bound to the cigarette filter fibres which, similarly to the PET fibres, have a large specific surface area. The binding to the artificially weathered PET fibres was higher than the one to the cigarette filter fibres. There was no case of binding to the new PET fibres in any of the experiments. The concentration of triclosan during adsorption has not influenced the intensity of binding.

Key words: triclosan, PET, GC-FID, GC-MS, adsorption

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Cilji	2
2	TEORETIČNE OSNOVE	3
2.1	Triklosan.....	3
2.1.1	Fizikalno kemijske lastnosti triklosana.....	3
2.1.2	Uporaba triklosana.....	4
2.1.3	Vnos triklosana v okolje	5
2.1.4	Nahajanje triklosana v okolju	6
2.1.5	Razpadni produkti.....	6
2.1.6	Strupenost	7
2.1.7	Biološko kopičenje	9
2.2	O plastiki na splošno.....	9
2.3	Vrste plastike	9
2.3.1	Polietilen tereftalat – lastnosti in uporaba.....	10
2.3.2	Cigaretni filtri – acetatna celuloza	11
2.3.3	Kopičenje plastičnih materialov v okolju.....	13
2.3.4	Razgradnja plastičnih materialov	13
2.4	Mikroplastika.....	13
2.4.1	Vnos mikroplastike v okolje.....	13
2.4.2	Vnos mikroplastike preko pranja perila	14
2.4.3	Vežanje onesnaževalcev na mikroplastična vlakna.....	14
2.4.4	Negativni učinki mikroplastičnih vlaken, prekritih z onesnaževalci	14
2.5	Metoda adsorpcije, desorpcije in ekstrakcije	14
2.6	Osnove uporabljenih karakterizacijskih metod	15
2.6.1	Infrardeča spektroskopija FT-IR.....	15
2.6.2	Plinska kromatografija	15
3	EKSPERIMENTALNI DEL	18
3.1	Reagenti in raztopine.....	18
3.2	Instrumenti in oprema	18
3.3	Priprava vzorcev	19
3.3.1	Načrt izvajanja izpostavitve vlaken onesnaževalcu	19
3.3.2	Priprava raztopin	20
3.3.3	Priprava substratov za adsorpcijo	21
3.3.4	Izpostavitve vzorcev raztopinam onesnaževalca – adsorpcija	22
3.3.5	Desorpcija	22
3.3.6	Priprava vzorcev za plinsko kromatografijo	23

3.4	Kromatografski pogoji	24
4	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	26
4.1	FTIR	26
4.2	Določanje koncentracije triklosana.....	27
4.2.1	GC-FID-analiza koncentracije triklosana.....	27
4.3	Kromatograma GC-MSD.....	33
4.4	Primerjava poskusov z realnimi pogoji z vzorci v okolju	35
4.5	Mogoči vplivi na okolje.....	35
5	ZAKLJUČKI	36
6	VIRI	37

SEZNAM PREGLEDNIC

Preglednica 1: Lastnosti triklosana (SCCP, 2009: 6–9)	3
Preglednica 2: Koncentracije triklosana v različnih vodnih okoljih (SCCS, 2010: 19) ...	6
Preglednica 3: Lastnosti PET (Webb in sod., 2012: 5).....	11
Preglednica 4: Matrika analize (zaradi lažjega in bolj sistematičnega izvajanja dela, številke označujejo ime vzorca)	19
Preglednica 5: Matrika analize za slepe vzorce	19
Preglednica 6: Natehtane mase vzorcev	21
Preglednica 7: Shema redčenja za pripravo standardov za umeritveno krivuljo.....	24
Preglednica 8: Temperaturni program za GC-FID	25
Preglednica 9: Temperaturni program za GC-MSD	25
Preglednica 10: Površine signalov, ki pripadajo znanim koncentracijam v GC-FID-kromatogramih.....	28
Preglednica 11: Koncentracije triklosana v [mg/L], adsorbirana masa triklosana na vlakna PET in acetatne celuloze [mg] ter adsorbirana masa triklosana na maso substrata [mg/g] = ut %.....	30

SEZNAM SLIK

Slika 1: Kemijska struktura triklosana (Singer in sod., 2002: 4998)	3
Slika 2: Kroženje triklosana v naravnem okolju (Bedoux in sod., 2012: 1047)	5
Slika 3: Uporaba po vrstah plastike v Evropi leta 2011 (PlasticsEurope, 2012: 8)	10
Slika 4: Strukturna formula PET (Designer Data, vir: http://www.designerdata.nl/index.php?material=49&subject=2&pag=8&subpag=1&lang=en , pregledano 26. avgusta 2013)	11
Slika 5: Deset največkrat najdenih odpadkov v okviru čistilne akcije (International Coastal Cleanup, 2012)	12
Slika 6: Shematski prikaz sistema GC (Vékey in sod., 2008: 73)	16
Slika 7: Izpostavitve vlaken PET in acetatne celuloze nasičenim vodnim raztopinam triklosana	22
Slika 8: IR-kromatogram PET-vlaknen (levo) in kromatogram iz baze podatkov (desno) (vir slike na desni: Museum of Fine Arts Boston, http://cameo.mfa.org/wiki/Polyethylene_terephthalate , pregledano 4. septembra 2013)	26
Slika 9: IR-kromatogram vlaken iz acetatne celuloze in kromatogram iz baze podatkov (vir slike na desni: Museum of Fine Arts Boston, http://cameo.mfa.org/wiki/Cellulose_acetate , pregledano 4. septembra 2013)	26
Slika 10: Primerjava kromatogramov GC-FID	27
Slika 11: Umeritvena krivulja	28
Slika 12: Slika staranega PET (levo) in novega PET (desno). Vidno je, da so starana vlakna spremenila barvni ton in postala svetlejša	32
Slika 13: Kromatogram GC-MSD z vzorci, ki so kot substrat vsebovali PET-vlakna (starana / nova)	33
Slika 14: Kromatogram GC-MSD z vzorci, ki so za substrat vsebovali vlakna acetatne celuloze	34

SEZNAM OKRAJŠAV

CAS = Chemical Abstracts Service, služba za izmenjavo kemijskih izvlečkov
DDE = dikloro difenil dikloro etilen
DDT = dikloro difenil trikloroetan
EC₅₀ = koncentracija snovi, pri kateri se pokaže učinek, ki povzroči 50 % maksimalnega odziva
ECD = detektor na zajetje elektronov
FID = plamensko ionizacijski detektor
FTIR = infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo
GC = plinska kromatografija
IR = infrardeče območje spektra elektromagnetnega valovanja
LC₅₀ = smrtna koncentracija, pri kateri pogine 50 % testirane populacije organizmov pri danih pogojih
MSD = masno selektivni detektor
PET = polietilen tereftalat
UV = ultravijolična svetloba

1 UVOD

Triklosan je poliklorirana aromatska spojina, ki je v široki uporabi kot razkužilo (antimikrobni dodatek) v higienskih in čistilnih izdelkih že več kot štirideset let. V tem času so raziskave pokazale, da večina triklosana po uporabi vstopi v vodno okolje preko kanalizacijskega sistema, in sicer tako v površinske sladke vode kot tudi v morje (Wu in sod., 2007).

Kljub relativni kemijski stabilnosti triklosan v vodnem okolju razpada v spojine, ki so po kemijski zgradbi zelo podobne močno strupenim spojinam in imajo primerljivo ali celo večjo strupenost (Wu in sod., 2007). Triklosan je nizko akutno strupen, nezaželeni učinki pri ljudeh pa povzročajo blago srbenje in rdečico na alergijsko občutljivi koži (Wu in sod., 2007).

Triklosan je škodljiv tudi za vodne organizme ter je zelo strupen za alge in nekatere vrste rib, še posebej v zgodnjih fazah razvoja (Bedoux in sod., 2012). Njegova zgradba močno spominja na nekatere estrogene, študija, ki so jo izvedli Ishibashi in sod. (2004), pa je pokazala, da je triklosan rahlo androgen, saj povzroča spremembe v dolžini plavuti in v številčnem razmerju med spoloma.

Zaradi lipofilnih lastnosti so triklosan že opazili v celicah in tkivih nekaterih vrst živih organizmov, kjer obstaja velika verjetnost, da bo ta spojina na voljo organizmom višjih prehranjevalni ravni (Dann in Hontela, 2010).

Vezava triklosana na mikroplastična vlakna v okolju je zaradi obojestranske razširjenosti in možne nevarnosti zelo zanimiva. Raziskave so pokazale, da znatne količine mikroplastičnih vlaken v okolju izhajajo iz kanalizacije preko pranja perila, kjer prevladujejo poliestrska in akrilna vlakna (Browne in sod., 2011). Mikrovlakna iz polietilen tereftalata (PET), ki sem jih uporabila kot substrat v diplomski nalogi, splošno uporabljajo v tekstilni industriji, zato sem sklepala, da se PET-vlakna pojavljajo v realnem okolju.

Mikroplastična vlakna imajo zelo veliko površino, so relativno hidrofobne narave in zaradi tega dovzetna za onesnaženje s številnimi vodnimi onesnaževalci (Cole in sod., 2011). To velja tudi za vlakna PET, ki spadajo med poliestre. Mikroplastična vlakna, prekrita z onesnaževalci, ki potujejo in se kopičijo v vodnih ekosistemih, lahko zaužijejo tudi vodni organizmi ter s tem omogočijo vnos onesnaževal na višje prehranjevalne ravni (Cole in sod., 2011). Za primerjavo sem raziskovala tudi vezavo triklosana na acetatno celulozo v cigaretnih filtrih – prav tako pogost odpadek v vodnih okoljih.

Za raziskavo vezave triklosana na PET sem uporabila naslednje metode: a) adsorpcijo onesnaževala na substrat, b) desorpcijo onesnaževala s substrata v organsko fazo (ekstrakcija trdno-tekoče), c) ekstrakcijo onesnaževala iz vodne raztopine v heksansko fazo (tekoče-tekoče), d) plinsko kromatografijo s plamensko ionizacijskim detektorjem (GC-FID) za določanje koncentracije adsorbiranega triklosana in e) plinsko kromatografijo z masno selektivnim detektorjem (GC-MSD) za identifikacijo preostalih spojin, ki so se med desorpcijo triklosana še desorbirale v heksansko fazo.

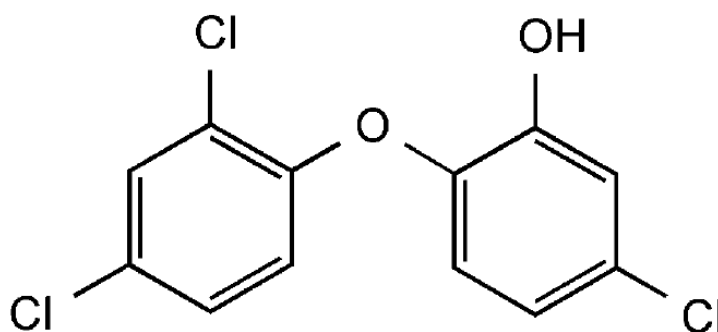
1.1 Cilji

Glavni namen moje diplomske naloge je bil ugotoviti stopnjo adsorpcije triklosana na vlakna PET in vpliv različnih dejavnikov (stresanje, svetloba, tema, starana vlakna) na adsorpcijo triklosana iz vodne raztopine. Pričakovala sem, da bodo pridobljene informacije zanimive za primerjavo s podatki realnih vzorcev iz okolja, za razumevanje različnih dejavnikov, ki vplivajo na proces adsorpcije triklosana na PET, pa tudi za razumevanje razširjanja triklosana v okolje in mogočih dopolnjujočih se vplivov s PET-mikroplastiko v okolju.

2 TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Triklosan

Triklosan, s kemijskim imenom 5-kloro-2-(2,4-diklorofenoksi)fenol ali 2,4,4'-trikloro-2'-hidroksi-difenil eter, ima dolgo zgodovino uporabe kot konzervans v kozmetičnih izdelkih. Njegova empirična formula je $C_{12}H_7Cl_3O_2$, pri sobni temperaturi pa ima fizično obliko belega kristalnega prahu (SCCP, 2009: 5). Poleg imena triklosan se v tržne namene uporabljajo tudi imena Irgasan, Irgacare in Irgacide (SCCP, 2009: 6). Na **Sliki 1** je prikazana kemijska struktura triklosana.



Slika 1: Kemijska struktura triklosana (Singer in sod., 2002: 4998)

2.1.1 Fizikalno kemijske lastnosti triklosana

Triklosan je kloriran fenoksifenol. Njegova disociacijska konstanta kisline pK_a je 8,14 pri 20 °C (SCCP, 2009: 9), kar ga uvršča med zelo šibke kisline. Je stabilna spojina, ki jo lahko segrejemo na 200 °C za dve uri brez znatne razgradnje (Carsten von der Ohe in sod., 2012). Njegovo stabilnost so ugotavljali tudi pod normalnimi pogoji skladiščenja pri sobni temperaturi, kjer je njena kvaliteta tudi po devetih letih ostala nespremenjena (SCCP, 2009: 9). Je relativno slabo topen v vodi: 10 mg/L pri 20 °C (Farré in sod., 2007). Znan je kot lipofilna spojina z vrednostjo porazdelitvenega koeficienta med oktanolom in vodo ($\log K_{o/w}$) 4,8 (SCCP, 2009: 9). Je hidrolitično stabilna in relativno nevnetljiva spojina (Hua in sod., 2005). Preostale lastnosti triklosana so navedene v **Preglednici 1**.

Preglednica 1: Lastnosti triklosana (SCCP, 2009: 6–9)

Lastnost	Vrednost
Molska masa	289,5 g/mol
Topnost v destilirani vodi (T = 20 °C)	0,001–0,004 g triklosana / 100 g topila
Topnost v n-heksanu (T = 25 °C)	8,5 g triklosana / 100 g topila
Temperatura tališča	57 ± 1 °C
Temperatura razgradnje	> 280 °C
Relativna gostota	1,55 ± 0,04 g/cm ³

2.1.2 Uporaba triklosana

Triklosan se uporablja kot konzervans ali kot antiseptično sredstvo v medicinskih izdelkih, kot so razkužila za roke, mila, kreme za kožo in zobozdravstveni izdelki. Na voljo je tudi kot antimikrobno aktivno sredstvo v izdelkih za osebno nego in v gospodinjskih čistilih, nahaja pa se celo v tekstilu (športna oblačila, posteljnina, čevlji, preproge) in plastiki (Singer in sod., 2002).

Spojina deluje tako proti gram negativnim kot tudi proti gram pozitivnim bakterijam ter ima protiglivične in protivirusne lastnosti. Antimikrobni učinek triklosana je povezan z njegovo sposobnostjo zaviranja delovanja encima, ki sodeluje pri bakterijski biološki sintezi lipidov (Wang in sod., 2004).

Definicija antimikrobnega sredstva oziroma antimikrobnega pesticida označuje snovi ali zmes snovi, ki se uporabljajo za uničevanje ali zaviranje rasti škodljivih mikroorganizmov, bodisi bakterij, virusov ali gliv, na nežive predmete in površine ter so, kot vsi pesticidi, registrirani na seznamu Agencije Združenih držav Amerike za zaščito okolja. Veliko teh kemikalij se uporablja v izdelkih za osebno nego (med njimi tudi triklosan), ki pa jih ne štejejo med pesticide, saj v zakonu niso natančno opredeljeni. Antimikrobni izdelki, ki se uporabljajo na človeškem telesu ali v predelani hrani, tudi z enakimi aktivnimi spojinami, se tehnično ne štejejo k pesticidom, zato jih ureja FDA (Foods and Drugs Administration) - organ, ki skrbi za zdravo prehrano in zdravila, pod vodstvom ameriškega ministrstva za zdravje (cit. po Glaser A., 2004).

Glede na uredbo Evropskega parlamenta in Sveta z dne 30. novembra 2009 o kozmetičnih izdelkih, se triklosan v Evropski Uniji in tudi v Republiki Sloveniji obravnava kot konzervans v kozmetičnih izdelkih, kjer se škodljivost za okolje, ki bi lahko nastala zaradi uporabe snovi v kozmetičnih izdelkih, obravnava z uporabo Uredbe (ES) št. 1907/2006 Evropskega parlamenta in Sveta o registraciji, evalvaciji, avtorizaciji in omejevanju kemikalij (REACH) ter o ustanovitvi Evropske agencije za kemikalije (ECHA), ki omogoča medsektorsko oceno okoljske varnosti (cit. po Ur. l. EU. št. 1223/09: 1).

Poleg izraza antimikrobno sredstvo se za triklosan uporablja tudi izraz biocid, ki označuje aktivno kemijsko molekulo v biocidnem izdelku za nadzorovano rasti ali povzročitev smrti mikroorganizmov (vključno z bakterijami, glivami, praživalmi in virusi). To pa vključuje dezinfekcijska sredstva, konzervanse in antiseptike (SCCS, 2010: 14).

2.1.2.1 Zgodovina uporabe triklosana

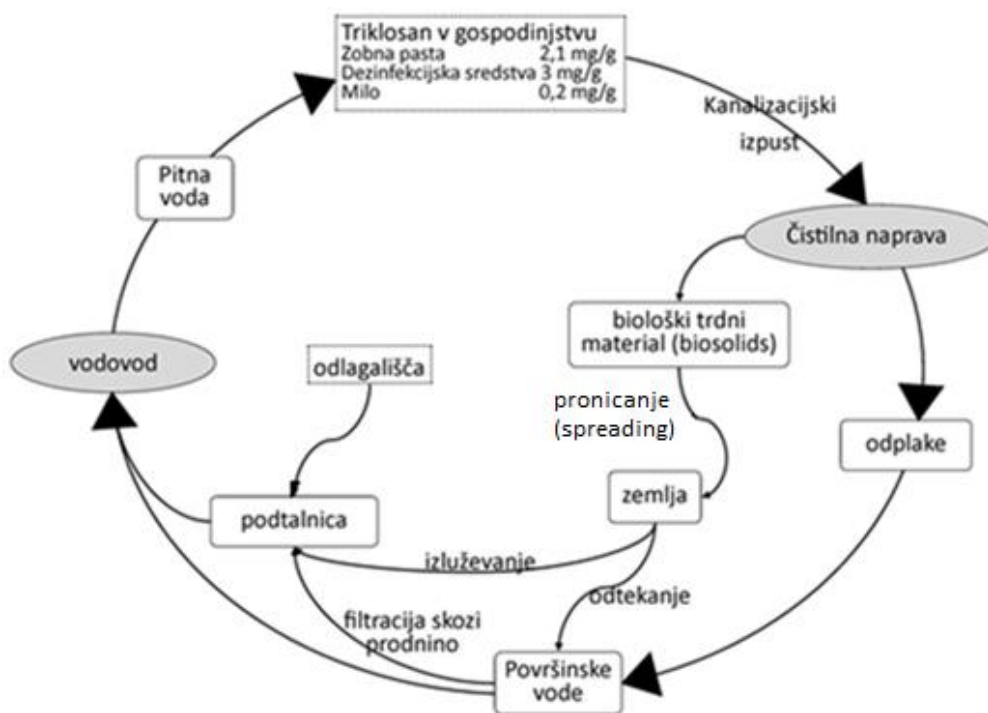
Triklosan so v zdravstveno industrijo prvič uvedli leta 1972, ko so ga uporabljali za temeljito kirurško čiščenje. Leta 1985 pa so ga že uporabljali v Evropi kot antibakterijsko sredstvo v zobnih pastah (Farré in sod., 2007). Glede na njegovo prvotno uporabo v zdravstveni industriji, je v zadnjem desetletju hitro porasla uporaba potrošniških izdelkov, ki vsebujejo triklosan. Za to rast in priljubljenost v zadnjih štiridesetih letih sta zaslužni predvsem njegova velika protimikrobna učinkovitost ter enostavna obdelovalnost, tako v raztopinah kot tudi v trdni snovi (Singer in sod., 2002). Leta 1986 je Evropska skupnost v kozmetični direktivi (Cosmetics Directive) dovolila uporabo triklosana kot konzervansa v kozmetičnih izdelkih v koncentracijah do 0,3 % (SCCP, 2009: 9).

Glede na informacije, ki jih je pridobila COLIPA (The European Association of the Cosmetics Industry = Evropsko združenje kozmetičnih industrij), je količina triklosana, uporabljenega v kozmetični industriji v Evropski Uniji, leta 2006 dosegla okoli 450 ton (cit. po SCCS, 2010: 14). Po podatkih za leto 2007 pa COLIPA navaja, da se v EU okoli 85 % celotnega obsega triklosana uporablja v izdelkih za osebno nego, 5 % za tekstil in 10 % za plastiko in materiale v stiku z živili (cit. po SCCS, 2010: 15). Ocenjena svetovna poraba triklosana pa znaša okoli 1.500 ton (Windler in sod., 2013).

Čeprav so antibakterijska sredstva v svetu, polnem mikrobov, dandanes splošno vključena v vsakodnevne izdelke za pomoč v boju proti okužbam in za ohranitev zdravja, se pod drobnogledom razkriva, da neustrezna uporaba predstavlja resno grožnjo za javno zdravje in okolje. Kljub pomanjkanju podatkov je uporaba antibakterijskih sredstev v gospodinjstvu in izdelkih osebne nege v zadnjih desetih letih narasla, čeprav le-ti ne kažejo nobenih dodatnih koristi za zdravje. Več kot 75 % tekočih mil vsebuje neko vrsto antibakterijskega sredstva, najpogostejši pa je triklosan (Kantiani in sod., 2008).

2.1.3 Vnos triklosana v okolje

Večina triklosana vstopi v okolje preko kanalizacijskega sistema, po katerem nato potuje do čistilnih naprav (Wu in sod., 2007). V kanalizacijski sistem pa vstopi po pranju perila, posode, čiščenju zob, umivanju telesa in po drugih vsakodnevni dejavnostih. Vse to pod pogojem, da so sredstva vsebovala to sestavino in da ima stanovanjski objekt urejen kanalizacijski sistem, priključen na čistilno napravo. V nasprotnem primeru pa triklosan neposredno vstopa v vodne sisteme. **Slika 2** prikazuje kroženje triklosana v naravnem okolju. Triklosan štejemo za onesnaževalo, ki je vseprisotno v vodnih ekosistemih.



Slika 2: Kroženje triklosana v naravnem okolju (Bedoux in sod., 2012: 1047)

2.1.4 Nahajanje triklosana v okolju

Triklosan se v okolju nahaja v vodnih ekosistemih, kjer so ga številni raziskovalci zasledili v površinskih vodah, odpadni vodi, tako v pritoku kot tudi iztoku iz čistilne naprave, v morju, morskih in sladkovodnih sedimentih, v blatu iz čistilnih naprav ter v podtalnici (SCCS, 2010: 18–19). Koncentracije triklosana, ki se nahajajo v različnih vodnih okoljih, so navedene v **Preglednici 2**.

Triklosan so izsledili tudi v pitni vodi, tako v surovi kot tudi v obdelani. Koncentracija triklosana v surovi vodi je znašala 56 ng/L, v obdelani pa 49 ng/L. Če upoštevamo predpostavko, da odrasla oseba potrebuje 2 L vode na dan, je ocenjen vnos triklosana 98 ng/oseba/dan ali 1,4 ng/kg/dan za 70 kg težkega odraslega človeka. Če pa primerjamo te vrednosti z referenčno neškodljivo količino (0,3 mg/kg/dan), vnos triklosana preko pitne vode ne predstavlja tveganja za skrb (USA EPA, 2008: 15).

Preglednica 2: Koncentracije triklosana v različnih vodnih okoljih (SCCS, 2010: 19)

Vodno okolje		Koncentracija triklosana
Površinska voda (jezera / reke / potoki)		0,0014–40 µg/L
Odpadna voda	Pritok na čistilno napravo	0,02–86,161 µg/L
	Iztok iz čistilne naprave	0,023–5,37 µg/L
Morska voda		< 0,000001–0,1 µg/L
Sediment	V jezeru / reki / potokih	< 100–53000 µg/kg suhe snovi
	V morski vodi	0,02–35 µg/kg suhe snovi
Blato iz čistilnih naprav		20–133000 µg/kg suhe snovi

Med čiščenjem odpadnih vod je veliko kemikalij, vključno z biocidi, odstranjenih, vendar nekatere še vedno dosežejo površinske vode. Učinkovitost čistilne naprave je odvisna od načina čiščenja. Komunalne čistilne naprave niso namenjene za odstranjevanje farmacevtskih sredstev in izdelkov za osebno nego, kar so dokazali tudi raziskovalci, saj so našli triklosan v vodah tudi po konvencionalnih metodah obdelave odpadnih vod (Farré in sod., 2007).

Kantiani in sod. (2008) so ugotovili, da lahko konvencionalna čistilna naprava odstrani več kot 80 % celotne začetne količine triklosana in da se lahko ta delež še izboljša z uporabo membranskega bioreaktorja, vendar so tudi z uporabo te metode koncentracije izpusta v tekoče vode visoke, če upoštevamo lastnosti ter strupenostni učinek triklosana in njegovih derivatov.

V naravi poznamo nekaj poti, po katerih se triklosan odstranjuje. Nekaj triklosana zapusti površinske vode preko sedimentacije ali pa se razgradi s pomočjo sončne svetlobe, vendar lahko pri fotorazgradnji nastanejo škodljive snovi, tako da postane triklosan vir močno kloriranih in strupenih dioksinov za okolje (Farré in sod., 2007).

2.1.5 Razpadni produkti

Posebno pozornost so znanstveniki namenili triklosanu in njegovim razpadnim produktom, saj so po kemijski zgradbi zelo podobni močno strupenim spojinam, kot so na primer dioksini (Wu in sod., 2007).

2.1.5.1 Fotorazgradnja triklosana

Kljub kemijski stabilnosti triklosana, odporen je na visok in nizek pH, se v okolju hitro razgradi zaradi fotorazgradnje. Okvirno so raziskovalci opredelili osem različnih končnih spojin, nastalih zaradi delovanja svetlobe, vključno s kloriranimi fenoli, klorohidroksidifenil etri, 2,7- in 2,8-diklorodibenzo-*p*-dioksinom in verjetno tudi z diklorodibenzodioksin izomerom ali diklorohidroksidibenzofuranom (SCCS, 2010: 20). Nekateri od naštetih razpadnih produktov so tako v primerjavi s triklosanom še bolj strupeni.

Študije so pokazale, da je triklosan hidrolitsko stabilen pod dejavniki neživega okolja in blažilnimi pogoji, s pH vrednostjo v razponu med 4 in 9 pri 50 °C, kar pomeni, da hidroliza ni pomemben način razgradnje (SCCS, 2010: 20).

Prav tako več študij navaja, da sta zelo pogosto izsledena razpadna produkta triklosana v vodi, kjer so bile prisotne tudi nizke koncentracije prostega klora, ali v klorirani vodi 2,4-diklorofenol in 2,4,6-triklorofenol (Wu in sod., 2007).

2.1.5.2 Biološka razgradnja triklosana

Pomembno vlogo v razgradnji triklosana ima aerobna bakterijska hidroliza. Izkazalo se je, da se triklosan v okolju razgradi ob prisotnosti bakterij, kot so bakterije iz rodov *Pseudomonas*, *Burkholderia* in *Sphingomonas*. Končni produkti takšne razgradnje so CO₂ in klorirane spojine, kot so na primer klorokateholi (SCCS, 2010: 20).

Pod anaerobnimi pogoji in pri odsotnosti svetlobe pa je triklosan dokaj stabilen. Zaradi nizke topnosti v vodi se hitro adsorbira na delce in se tako kopiči v sedimentih. Zato je vsebnost triklosana v blatu iz čistilnih naprav večja pri tistih, kjer se uporabljajo anaerobni procesi, saj se v primeru aerobnih razmer ob zgoraj omenjenih bakterijah razgradi (SCCS, 2010: 21).

2.1.5.3 Drugi produkti razgradnje

Rule in sod. (2005) so dokazali, da kombinacija klorirane vodovodne vode in triklosana tvori znatne količine kloroforma, ki je verjetno rakotvorna snov za ljudi. Poleg zgoraj naštetih razpadnih produktov se triklosan lahko pretvori v bolj strupene in obstojne polarne spojine, v poliklorirane bifenilne estre in dihidroksilirane derivate, pa tudi v nepolarne spojine in spojine, ki se biološko kopičijo, kot so metil-triklosan in poliklorirani dibenzodioksini (Sanchez-Prado in sod., 2008).

2.1.6 Strupenost

2.1.6.1 Strupenost za vodne organizme

Najnižja vrednost, kjer se pojavi učinek triklosana na fitoplankton, znašala med 0,1 in 1,2 µg/L. Raziskave so pokazale, da so kremenaste alge in vodna leča manj občutljive na triklosan kot zelene alge. Najobčutljivejša vrsta enocelične zelene alge v raziskavi je bila *Scenedesmus subspicatus* z EC₅₀ 0,7 µg/L, in sicer z najnižjo vrednostjo, kjer se pojavi vpliv že pri 0,5 µg/L (Bedoux in sod., 2012).

Študija, ki so jo izvedli Ricart in sod. (2010), navaja, da okoljske koncentracije triklosana povzročijo porast smrtnosti bakterij z najnižjo vrednostjo, kjer se pojavi učinek 0,21 µg/L, kar kaže na to, da je triklosan lahko bolj strupen za bakterije kot za alge.

Triklosan prav tako vpliva tudi na višje prehranjevalne ravni, kot so na primer ribe. Vrednost LC₅₀ za 24 ur staro ličinko pisane riževe ribe (*Oryzias latipes*) je bila po 94-urni izpostavitvi triklosanu v vodi 602 µg/L, vrednost LC₅₀ za jajčeca, ki so oplojena manj kot 24 ur, pa 399 µg/L (Ishibashi in sod., 2004). Posebej občutljivi so tako osebki v zgodnjih fazah razvoja (Bedoux in sod., 2012). Ishibashi in sod. (2004) pa so ugotovili še, da so ribji samci občutljivejši na triklosan kot samice.

Čeprav so koncentracije triklosana v splošnem v okoljskih študijah najdene nižje kot vrednosti LC₅₀ in tudi EC₅₀, ti rezultati kažejo pomemben vpliv triklosana na celotno strupenost odpadnih vod. Poleg tega se učinki triklosana lahko zelo povečajo zaradi prisotnosti drugih spojin, ki so najdene v istem okolju (Kantiani in sod., 2008). Farré in sod. (2007) so potrdili dopolnjujoč se učinek med triklosanom in linearnimi alkil-benzen sulfonati, ki so pogosti organski onesnaževalci, najdeni v odpadnih vodah. Vse to pa kaže na možnost za interakcije in s tem povečanje nevarnosti onesnaženja (Kantiani in sod., 2008).

Triklosan je vključen tudi na seznam hormonskih motilcev zaradi podobnosti kemijske zgradbe z znanimi nesteroidnimi estrogeni. Študija, ki so jo izvedli Ishibashi in sod. (2004), je pokazala, da je triklosan rahlo androgen, saj povzroča spremembe v dolžini plavuti in spremembe v razmerju med številom samic in samcev pri ribah.

Prav tako domnevajo, da lahko nizke koncentracije triklosana sprožijo izražanje mehanizmov odpornosti pri bakterijah v naravnem okolju (SCCS, 2010: 6).

2.1.6.2 Strupenost za ljudi

2.1.6.2.1 Akutna strupenost

Pri klasičnih strupenostnih pogojih je triklosan relativno nestrupena spojina za ljudi in živali (Glaser A., 2004). Nezaželeni učinki triklosana pri človeku so blago srbenje in rdečica na alergijsko občutljivi koži (Wu in sod., 2007). Obstaja tudi dokaz, da lahko triklosan povzroči fotoalergenični kontaktni dermatitis, ko je le-ta izpostavljen sončni svetlobi. Ta vrsta dermatitisa lahko povzroči izpuščaje, navadno na obrazu, vratu in rokah (Glaser A., 2004). Triklosan tudi ni strupena spojina, če ga vnesemo v telo preko oralne poti (SCCP, 2009: 120).

2.1.6.2.2 Kronična strupenost

Ugotovljeno je bilo, da triklosan ne povzroča rakotvornih, mutagenih ali teratogenih učinkov pri ljudeh (SCCP, 2009: 121).

2.1.7 Biološko kopičenje

Kot že omenjeno, je triklosan lipofilna spojina, kar pomeni, da se lahko veže na lipide, ki so bistvene celične sestavine (Leksikoni Cankarjeve založbe – Kemija, 1978: 147). Ugotovljeno je bilo, da se je triklosan nahajal v žolču rib, ki so bile gojene v ribogojnicah blizu čistilnih naprav (Wang in sod., 2004), materinem mleku in človeški krvni plazmi (Farré in sod., 2007). Prav tako so triklosan vsebovale nekatere vrste bakterij, planktona in nevretenčarjev. Glede na to, da so nevretenčarji odvisni od planktona, ki so vir hranil, in če upoštevamo splošno razširjenost triklosana v vodnem okolju, je zelo verjetno, da se bodo le-ti prehranjevali z planktonom, ki vsebuje triklosan in metil-triklosan. Zato bodo te spojine na voljo tudi organizmom na višjih prehranjevalnih ravneh (Dann in Hontela, 2010).

2.2 O plastiki na splošno

Leta 2011 je bilo na svetu proizvedenih 235 milijonov ton plastike, od tega 47 milijonov ton v Evropi (PlasticsEurope, 2012). Te številke in tudi vsakodnevne izkušnje nam povedo, da si dandanes življenja brez teh umetnih materialov ne moremo več predstavljati.

Najprej je treba definirati izraza polimer in plastika (plastični material). Beseda *polimer* izhaja iz klasične grščine, kjer beseda *poly* pomeni veliko, *meros* pa del. Torej je polimer velika molekula (makromolekula), zgrajena iz majhnih enot – monomerov (Ebewele R. O., 2000: 17). Plastika pa je material, izoblikovan in pripravljen za uporabo, ki kot ključno sestavino vsebuje polimere, ki imajo visoko molsko maso (Hourston D.J., 2010).

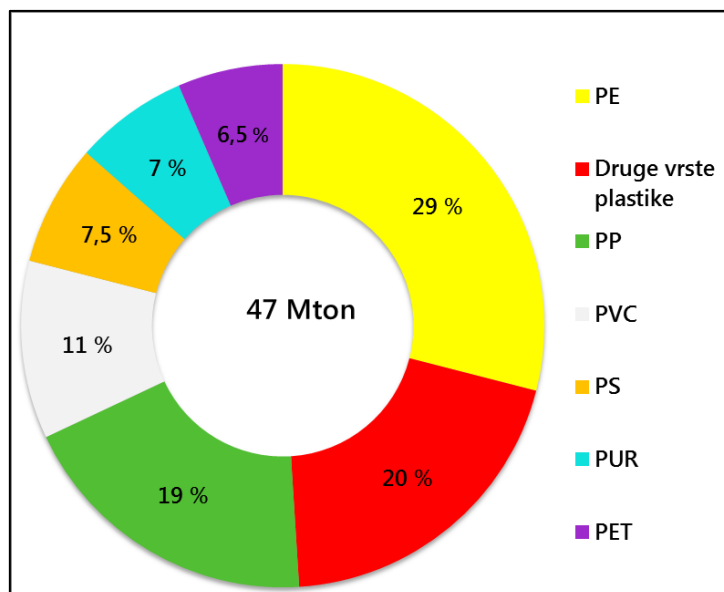
Zaradi enostavne predelave in številnih možnosti za izdelavo stroškovno učinkovitih izdelkov, ki višajo življenjski standard in kvaliteto ter lagodnost življenja, so polimerni materiali uspešno prodrli na svetovna tržišča, s katerimi se tako rekoč srečujemo na vsakem koraku (Šprajcar in sod., 2012). Plastične materiale in izdelke iz njih uporabljamo v gospodinjstvu (plastični pribor, posode, gospodinjski pripomočki itn.), pri gradnji objektov, v prevoznih sredstvih, medicini, športu, ohišjih elektronskih naprav, pri igračah, kot embalažo za embaliranje hrane, zdravil, higienskih izdelkov itn.

2.3 Vrste plastike

Obstajajo različne vrste plastike, od katerih v tržnem smislu izstopa šest vrst, in sicer:

- polietilen – vključno s polietilenom nizke gostote (PE-LD), polietilenom linearne nizke gostote (PE-LLD) in polietilenom visoke gostote (PE-HD),
- polipropilen (PP),
- polivinil klorid (PVC),
- polistiren (PS),
- polietilen tereftalat (PET),
- in poliuretan (PUR).

Naštete vrste plastike skupaj predstavljajo 80 % celotne uporabljene plastike v Evropi (PlasticsEurope, 2012). **Slika 3** predstavlja uporabo po vrstah plastike v Evropi v letu 2011.



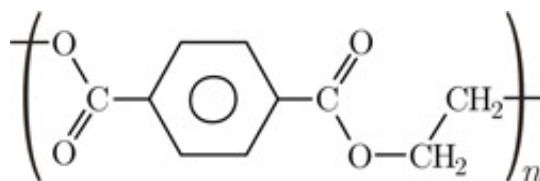
Slika 3: Uporaba po vrstah plastike v Evropi leta 2011 (PlasticsEurope, 2012: 8)

2.3.1 Polietilen tereftalat – lastnosti in uporaba

Polietilen tereftalat – PET je polikristalen, termoplastičen poliester (Webb in sod., 2012), ki se uporablja v različnih izdelkih, vključno s sintetičnimi vlakni. Je odporen in vzdržljiv material, kemično in termično stabilen, ima nizko prepustnost plinov ter je enostaven za obdelovanje (Webb in sod., 2012). Njegova vlakna so izjemno odporna na upogibanje in dobro odporna proti obrabi ter primerna za zamreževanje s smolo, saj s tem pridobijo trajno nosilnost in pralnost vlaken (Venkatachalam in sod., 2012).

Tekstilna industrija že več let išče hiter način za spremembo površine tekstilnih polimerov, da bi pridobili dobro vezavo med dvema različnima materialoma. Vendar kemijske lastnosti PET ne dovoljujejo vodikove vezi z materialom, ki navadno vsebuje polarne skupine ali polarne spojine, kot so adhezivi in tiskarske barve. Prav tako tudi njegova gladka oblika ne dovoljuje mehanskega prepletanja. Vodna raztopina natrijevega hidroksida se tako najpogosteje uporablja za preoblikovanje PET-vlaken. Dodajanje natrijevega hidroksida izboljša električne lastnosti, absorpcijo in vpojnost vlaken ter prav tako omogoča izgubo mase, zmanjša debelino in zniža prelomno silo vlaken. Povečanje hidrofobnosti in adhezijskih lastnosti polietilena, polipropilena in PET pa je mogoče doseči s preprostim UV-sevanjem (Liu in sod., 2013).

PET sintetiziramo iz alkohola – etilen glikola in kisline – tereftalatne kisline ali njenega derivata – dimetiltereftalata (PlasticsEurope, 2010). Na **Sliki 4** je prikazana strukturna formula PET.



Slika 4: Strukturna formula PET (Designer Data, vir: <http://www.designerdata.nl/index.php?material=49&subject=2&pag=8&subpag=1&lang=en>, pregledano 26. avgusta 2013)

Zaradi vseh opisanih lastnost je PET zaželen material za širok spekter uporabe in je pomembna sestavina v svetovni plastični proizvodnji (Webb in sod., 2012). Leta 2011 smo v Evropi uporabili okoli 3.000 t PET (PlasticsEurope, 2012).

Zgodovina PET sega v leto 1940, ko so iz njega začeli izdelovati sintetična vlakna (Banat in El-Rub, 2001: 1). Danes pa ga poleg tega uporabljamo še pri izdelavi embalaže hrane in pijače, v elektrotehnik, avtomobilski in tekstilni industriji, gospodinjskih izdelkih, športnih rekvizitih, fotografskih aplikacijah in drugih izdelkih. Odvisno od namena uporabe in želene lastnosti lahko lastnosti PET spremenimo z nadzorovanimi pogoji polimerizacije (Webb in sod., 2012).

V **Preglednici 3** so prikazane še nekatere lastnosti PET, kjer je razvidno, da je njegova gostota višja od gostote vode, kar pomeni, da le-ta v vodi potone, razen če je v izdelek ujet zrak.

Preglednica 3: Lastnosti PET (Webb in sod., 2012: 5)

Lastnost	Vrednost*
Povprečna molekulska masa	30.000–80.000 g/mol
Gostota	1,41 g /cm ³
Tališče	255–265 °C
Temperatura steklastega prehoda	69–115 °C
Absorpcija vode (24 h)	0,5 %

2.3.2 Cigaretetni filtri – acetatna celuloza

Med plastične materiale sodijo tudi cigaretetni filtri, ki so narejeni iz acetatne celuloze. Več kot 90 % prodanih cigaret na svetu vsebuje filter. Sestavo skoraj vseh filtrov pa predstavlja ravno acetatna celuloza.

Cigaretetni filtri so narejeni iz več kot 12.000 belih vlaken acetatne celuloze, ki spada med sintetične plastične materiale, kjer se glicerol triacetat uporablja za povezavo vlaken, titanov dioksid pa kot delustrant¹ (Pauly in sod., 2002). Acetatno celulozo sintetiziramo z acetiliranjem primerno pripravljene celuloze pod kislimi pogoji. Acetilirane so skoraj vse (> 92 %) hidroksilne skupine na celulozi (Federal Trade Commission, 2004: 233).

¹ Delustrant: kemijska snov, ki se doda polimerom za zmanjšanje leska ali transparentnosti vlaken (The International Bureau For The Standardization Of Man-Made Fibers, 2009: 23).

Cigaretni filtri so posebej oblikovani, da absorbirajo hlape in zbirajo delce, ki nastanejo pri kajenju. Prav tako filter preprečuje, da bi tobak vstopil v usta kadilca, in zagotovi ustnik, ki ne razpade med kajenjem (Clean Virginia Waterways, 2011). Aktivno oglje je običajna snov večsegmentnega cigaretnega filtra, kjer je navadno razpršeno med acetatna celulozna vlakna. Aktivno oglje v filtru deluje kot adsorbent plinske faze, saj ima zelo veliko specifično površino ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) (Mola in sod., 2008).

Acetatna celuloza ima gostoto $1,42 \text{ g/mL}$, kar je več od gostote vode, zato se pričakuje, da se le-ta v vodnem mediju potopi, vendar lahko ujame zrak in plava, dokler se popolnoma ne nasiti z vodo, nato potone (Engler R.E., 2012).

Prostovoljci organizacije za ohranjanje oceanov Ocean Conservancy so v okviru prostovoljne čistilne akcije pobirali odpadke na obalah po vsem svetu, od cigaretnih ogorkov, zamaškov, plastenk do plastičnih vrečk, embalaže za hrano in drugih odpadkov, ter beležili ne le vrsto odpadka, temveč tudi njihovo število (International Coastal Cleanup, 2012). **Slika 5** prikazuje deset največkrat najdenih odpadkov, kjer cigaretni ogorki prevladujejo. Enaka so tudi opažanja s slovenske obale (Palatinus A., 2008).



Slika 5: Deset največkrat najdenih odpadkov v okviru čistilne akcije (International Coastal Cleanup, 2012)

2.3.3 Kopičenje plastičnih materialov v okolju

Plastika se nahaja povsod, tako v urbanem kot tudi v naravnem okolju. Težave s plastičnimi odpadki naraščajo z obsežnim kopičenjem plastičnih delcev v oceanih, odlagališčih in drugih kopenskih predelih, kjer negativno vplivajo na živa bitja (Lithner in sod., 2011). Zavržena plastika se ob »koncu življenja« kopiči, še posebej v morskih okoljih, od koder se onesnaženje razteza z morskih obrežij k odprtemu oceanu (Browne in sod., 2011).

2.3.4 Razgradnja plastičnih materialov

Plastični materiali so v splošnem zelo stabilni in posledično trajni. To pomeni, da se ti materiali, ko so sproščeni v okolje, naravno ne razgrajujejo v veliki meri. V osnovi obstajajo štiri mehanizmi razgradnje plastičnih materialov v okolju, in sicer: fotorazgradnja, termooksidativna razgradnja, hidrolitična razgradnja in biološka razgradnja (Webb in sod., 2012).

Na splošno se naravni razkroj plastike začne s fotorazgradnjo, ki se nadaljuje s termooksidativno razgradnjo. Ultravijolična svetloba ima dovolj energije, da preseže aktivacijsko energijo vgradnje kisikovega atoma v polimerno verigo (oksidacija). To povzroči, da postane plastika lomljiva in razpade na manjše delce. Če molska masa polimera upade do te mere, lahko polimer presnovijo mikroorganizmi in imajo za to primeren encimski sistem. Mikroorganizmi pretvorijo ogljik v polimerni verigi v ogljikov dioksid ali pa ga vgradijo v biološke molekule (Webb in sod., 2011). V tem primeru govorimo o biološki razgradnji plastike.

V primeru PET se estrska vez, ki je del polimerne verige, relativno enostavno cepi pod številnimi mehanizmi, vendar zaradi stabilnih aromatskih skupin polimer pravzaprav ni razgradljiv pod normalnimi pogoji oziroma poteka razgradnja zelo počasi (Webb in sod., 2012). Na splošno so razpadni produkti in njihove količine odvisni od polimernega tipa pa tudi od razpadnega mehanizma, prisotnosti polimerizacijskih nečistoč in okoljskih dejavnikov, kot sta temperatura in prisotnost kisika (Lithner in sod., 2011). Razpadni produkti PET so lahko aldehidi, CO, CO₂, etilen, benzen in bifetil (Venkatachalam in sod., 2012).

Celoten proces razgradnje biološko nerazgradljivih plastičnih materialov tako lahko traja več sto let do popolne razgradnje. Pomembno je tudi poudariti, da je fotorazgradnja še posebej počasna v morskem okolju, saj so tam temperature nižje, dostopnost kisika pa se z globino manjša. Prav tako je proces hidrolize večine polimerov v oceanih zanemarljiv (Webb in sod., 2011).

2.4 Mikroplastika

Izraz mikroplastika označuje delce razgrajene plastike, ki so manjši od 5 mm in so predvsem v morskem okolju pereč problem (Arthus in sod., 2009).

2.4.1 Vnos mikroplastike v okolje

Ena izmed možnih poti mikroplastike v okolje je preko kanalizacijskega sistema, ki je navadno speljan na čistilne naprave. Čistilne naprave so zmožne odstranjevati večje delce plastike, medtem ko filtri niso dovolj specifično zasnovani, da bi zadrževali tako majhne delce, in jih spustijo v okolje. Druge poti vnosa oziroma nastanka mikroplastike

so še razpadanje večjih predmetov na drobce, uvajanje majhnih delcev, ki se uporabljajo kot brusivo na čistilnih napravah, ter iztekanje plastičnega prahu in pelet v vodno okolje (Browne in sod., 2011).

2.4.2 Vnos mikroplastike preko pranja perila

Kot že omenjeno, spada PET med poliestrska vlakna, ki jih najpogosteje uporabljajo v tekstilni industriji za izdelavo tekstilnih vlaken. Med pranjem mikrovlakna dosežejo kanalizacijski sistem skupaj z odpadno vodo, kjer zaradi svoje majhnosti relativno prosto potujejo skozi kanalizacijski sistem, preko čistilne naprave vse do sladkovodnih in morskih ekosistemov, kjer se kopičijo. Browne in sod. (2011) so ocenili, da z vsakim pranjem v okolje sprostimo več kot 1.900 mikrovlaknen. Človeška populacija narašča, ljudje uporabljajo vse več sintetičnih tkanin, s tem pa se bo verjetno povečalo tudi onesnaženje bivališč in živih bitij z mikrovlakni sintetičnih tkanin. Za reševanje tega problema bodo morali oblikovalci oblačil in pralnih strojev upoštevati potrebo po zmanjševanju izpustov mikrovlaknen v kanalizacijski sistem, prav tako pa je eden izmed načinov zmanjševanja vlaken v odpadni vodi tudi ultrafiltracija (Browne in sod., 2011).

2.4.3 Vezanje onesnaževalcev na mikroplastična vlakna

Mikroplastična vlakna imajo zelo veliko površino, so relativno hidrofobne narave in zaradi tega dovzetna za onesnaženje s številnimi vodnimi onesnaževalci, vključno s kovinami, kemikalijami, ki motijo endokrini sistem, in obstojnimi organskimi onesnaževali. Naštete spojine najdemo v morju pri najvišjih koncentracijah v površinskem mikrosloju, kjer je številčna tudi mikroplastika nizke gostote (Cole in sod., 2011).

Obstojna organska onesnaževala, ki vključujejo poliklorirane bifenile (PCB), policiklične aromatske ogljikovodike (PAH) in organoklorne pesticide (na primer: DDT in DDE), so stabilne in lipofilne spojine, ki se prilepijo in koncentrirajo na hidrofobno površino plastike z okoljskimi koncentracijami v območju ng/g in µg/g (Cole in sod., 2011). Prav tako pa imajo nekatera obstojna organska onesnaževala večjo nagnjenost vezave na mikroplastične polimere kot na naravne sedimente. Vezava je odvisna tudi od tipa polimera (Browne in sod., 2011).

2.4.4 Negativni učinki mikroplastičnih vlaken, prekritih z onesnaževali

Mikroplastična vlakna, ki so prekrita z obstojnimi organskimi onesnaževali, potujejo po oceanu, onesnažujejo ekosisteme ali pa jih zaužijejo morski organizmi, s čimer omogočijo prenos strupenih snovi iz okolja v žive organizme. Številna obstojna organska onesnaževala so strupene snovi, saj lahko povzročijo motnje v endokrinem sistemu, mutanogenezne in / ali kancerogenezne procese v organizmih, pa tudi proces povečevanja koncentracije strupenih snovi v tkivih organizmov navzgor po prehranski verigi (Cole in sod., 2011).

2.5 Metoda adsorpcije, desorpcije in ekstrakcije

Adsorpcija je proces vezanja plinastih ali raztopljenih snovi na površini trde snovi kot posledica molekularnih sil. Posebno močno adsorbirajo drobno porazdeljene ali porozne snovi zaradi svoje velike specifične površine. Adsorbirana snov je adsorbat, snov, ki adsorbira, pa adsorbent. Adsorpcijska sposobnost (adsorptivnost) z naraščajočo temperaturo pojema, s padajočo pa narašča. Nasproten pojav (odpuščanje adsorbata s

površine adsorbenta) se imenuje desorpcija (Leksikoni Cankarjeve založbe – Kemija, 1978: 9–10). Omenjena procesa sem izkoristila za raziskave vezave triklosana na material PET.

Osnovna cilja priprave vzorca za kromatografske analize sta raztapljanje analitov v primernem topilu in odstranitev čim več motečih spojin iz topila. Pri tem je ekstrakcija pogosta metoda priprave vzorca, ki omogoča prenos molekul želene snovi iz trdne zmesi ali raztopine v drugo tekočo fazo. Ločimo ekstrakcijo tekoče-tekoče in ekstrakcijo trdno-tekoče. Načeli obeh tehnik sta podobni in vključujeta porazdelitev spojin med dve fazi. Ekstrakcija tekoče-tekoče, imenovana tudi ekstrakcija topila, temelji na različni topnosti, kjer se spojina porazdeli med dvema tekočinama, ki se ne mešata (Vékey in sod., 2008: 46). Ekstrakcijo trdno-tekoče pa uporabljamo za ločbo in izolacijo spojin iz trdnih vzorcev v tekočino, kjer je pogoj za uspešnost ekstrakcije, da je spojina, ki jo želimo izolirati, dobro topna v izbranem topilu, hkrati pa so nečistoče netopne (Svete J., 1999: 51).

2.6 Osnove uporabljenih karakterizacijskih metod

2.6.1 Infrardeča spektroskopija FT-IR

Infrardeča (IR) spektroskopija je ena najpogostejših spektroskopskih tehnik, ki jo uporabljajo v organski in tudi anorganski kemiji. Gre za absorpcijsko merjenje različnih IR-frekvenc vzorca. Infrardeče sevanje se razteza čez del elektromagnetnega sevanja in ima valovno število v območju od 10 cm^{-1} do 13.000 cm^{-1} (Sherman Hsu C.-P., 1997: 249). Najpogosteje pa se za analize uporablja srednje IR-območje med 4.000 cm^{-1} in 400 cm^{-1} . Ko gre elektromagnetno valovanje skozi preiskovani vzorec, se zaradi kemijskih vezi absorbira v določenem področju spektra, kar pa je odvisno od zgradbe posamezne molekule. Absorbirana energija se nato pretvori v različno molekularno gibanje (Sherman Hsu C.-P., 1997: 251). Glavni cilj spektroskopske analize je tako ugotoviti kemijske funkcionalne skupine v vzorcu, pri čemer različne funkcionalne skupine absorbirajo značilne frekvence IR-sevanja (Sherman Hsu C.-P., 1997: 249).

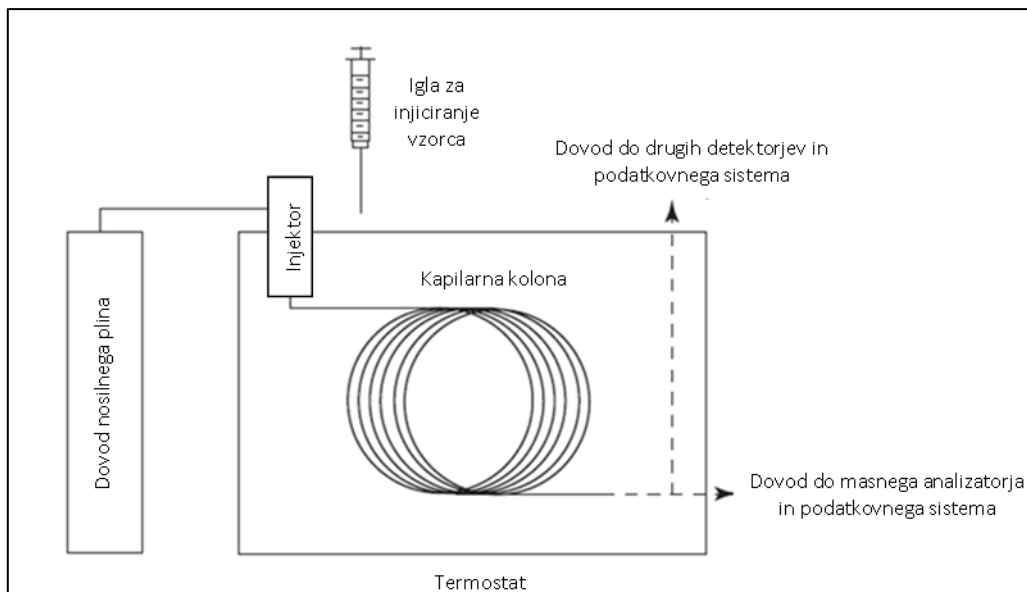
Z uporabo različne vzorčevalne opreme lahko IR-spektrometri sprejmejo širok spekter tipov vzorca, kot so plini, tekočine in trdne snovi. Zato je IR-spektroskopija pomembno in priljubljeno orodje za pojasnitev zgradbe in identifikacijo spojine (Sherman Hsu C.-P., 1997: 249). Glavne sestavne komponente IR-spektrometra so: vir svetlobe, monokromator, držalo za vzorec, detektor in računalnik (Sherman Hsu C.-P., 1997: 253). Vsi optični elementi, skozi katere potuje svetloba, so narejeni iz materialov, ki ne absorbirajo v IR-območju (Sherman Hsu C.-P., 1997: 260).

Številni instrumenti merijo IR-sevanje z uporabo disperzivnih spektrometrov ali infrardečo spektroskopijo s Fourierovo transformacijo (FTIR), ki je zelo občutljiva in hitra metoda (Sherman Hsu C.-P., 1997: 252).

2.6.2 Plinska kromatografija

Plinska kromatografija je tehnika ločevanja, kjer je mobilna faza plin, stacionarna faza pa je trdna ali tekoča. Obstaja kar nekaj vrst plinske kromatografije, vendar v zadnjem času uporabljajo skoraj izključno kapilarno plinsko kromatografijo. V injektorju poteka proces uparjanja vzorca, kjer nato tok plinov nese vzorec skozi odprto kapilarno cevko

– kolono do detektorja (Vékey in sod., 2008: 72). Shema plinskega kromatograma je prikazana na **Sliki 6**.



Slika 6: Shematski prikaz sistema GC (Vékey in sod., 2008: 73)

Ključni del plinskega kromatograma je kapilarna kolona, ki se nahaja znotraj posebnega termostata. Notranja stena kapilarne kolone je prekrita s stacionarno fazo, na katero se posamezne komponente vzorca vežejo različno močno in jih ta zadržuje različno dolgo. Ločitev temelji na porazdelitvi različnih komponent med stacionarno (tekočo ali trdno) in mobilno (plinsko) fazo. Zadrževanje posamezne spojine v koloni je močno odvisno ne le od parnega tlaka analita, ampak tudi od prevleke kapilarne kolone (stacionarne faze). Odvisno od stopnje zadrževanja spojine na stacionarni fazi dosežejo posamezne komponente vzorca (mešanica različnih komponent) detektor ob različnih časih. Kromatogram orisuje intenziteto signala posamezne komponente v odvisnosti od časa, ko spojina doseže detektor (Vékey in sod., 2008: 72–73). Uporabljamo lahko različne detektorje, najpogostejši so plamensko ionizacijski detektor (FID), detektor na zajetje elektronov (ECD) in masno selektivni detektor (MSD).

2.6.2.1 Masno selektivni detektor (MSD)

MSD je pomembno orodje za identifikacijo in določanje vsebnosti posamezne spojine v različnih snoveh in materialih. Je instrument, v katerem nevtralni atomi in / ali molekule postanejo nabiti (ionizirani) in so predmet elektrostatičnega, magnetno statičnega ali elektromagnetnega polja (ionska ločitev). Skupna značilnost večine masno selektivnih detektorjev je, da ionizacija in ločitev iona potekata v plinski fazi, analizirana spojina pa mora biti prav tako uparjena pred ali med ionizacijo (Vékey in sod., 2008: 96). Rezultat analize je masni spekter, kjer je površina signala sorazmerna s koncentracijo spojine, prav tako pa identificira posamezen vrh.

2.6.2.2 Detektor na zajetje elektronov (ECD)

ECD uporablja radioaktiven beta sevalec (elektroni) za ionizacijo »make up« plina in ustvari tok med elektronskimi pari. Ko organska molekula, ki vsebuje elektronegativne funkcionalne skupine, kot so halogeni, fosfor in nitro skupine, potuje skozi detektor, ujame nekaj elektronov in s tem zmanjša tok, ki je izmerjen med elektrodama. ECD je občutljivejši detektor kot FID, vendar ima omejen dinamični razpon. Največ ga uporabljajo za analizo halogeniranih spojin (The University of Adelaide, 1995).

2.6.2.3 Plamensko ionizacijski detektor (FID)

Pri plamensko ionizacijskem detektorju prehajata vzorec in nosilni plin iz kolone preko plamena, ki nastane z eksplozivno reakcijo vodika in zraka. Plamen sam ustvari nekaj ionov, ko pa zgore organska komponenta vzorca, se število ionov poveča. Polarizirana napetost pritegne ione k zbiralcu, ki se nahaja v bližini plamena. Proizveden tok je sorazmeren s količino vzorca, ki je zgorel. Tok nato zazna elektrometer, ki ga pretvori v digitalno obliko in pošlje v obdelavo (Agilent Technologies, 2001: 515). FID je najobčutljivejši plinsko kromatografski detektor za ogljikovodike, kot sta butan ali heksan. Je najbolj razširjen in uspešno uporabljan kot plinsko kromatografski detektor za hlapne ogljikovodike in mnoge spojine, ki vsebujejo ogljik (Chasteen T.G., 2000).

Metodo plinske kromatografije s plamensko ionizacijskim detektorjem – FID sem v diplomski nalogi uporabila za določitev količine triklosana, adsorbiranega na PET, metodo plinske kromatografije z masno selektivnim detektorjem pa za identifikacijo spojin, ki so se poleg triklosana s substrata ekstrahirale v heksansko fazo.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Reagenti in raztopine

Pri delu sem uporabljala naslednje reagente in topila:

- 2 x deionizirana voda s prevodnostjo 18 M Ω *cm, sistem Barnstead Nanopure water system, Thermo Scientific,
- n-heksan, čistost 99 %, ρ = 0,66 kg/L, M = 86,18 g/mol, CAS no.: 110-54-3, Merck,
- Irgasan[®], tržno ime za triklosan, čistost > 97 %, M = 289,45 g/mol, CAS no.: 3380-34-5, Sigma-Aldrich,
- PET-vlakna – flis odeja – nova in starana pod vplivom UV-svetlobe,
- cigaretni filtri Marlboro Accent, filter je sestavljen iz dveh delov, uporabila sem oba, saj se filtra v paru pojavljata tudi v naravi.

3.2 Instrumenti in oprema

Uporabljala sem običajno laboratorijsko opremo.

Steklovina:

- merilni valji,
- steklene kapalke,
- steklene palčke,
- bučke,
- erlenmajerice,
- čaše,
- lij,
- lij ločnik,
- stekleni zamaški,
- vialice za plinsko kromatografijo.

Za filtriranje sem uporabljala filter papir s premerom por 0,45 μ m. Med izvedbo eksperimentalnega dela sem se vseskozi izogibala plastičnim materialom, tako da sem uporabljala steklene pripomočke in aluminijasto folijo.

Instrumenti:

- magnetni mešalniki in magnetna mešala,
- laboratorijski sušilnik, WTB Binder 260,
- digitalni termometer za uravnavanje temperature v sušilniku, DTI Dalmacija,
- elektronska tehtnica, Kern ABJ,
- stresalnik, Thermo Scientific MaxQ 4000,
- avtomatska pipeta in tipsi.

UV-osvetljevalnik za umetno staranje odeje Original Hanau Suntest, z Original Hanau Xenon žarnico s karakteristikami: moč 1.500 W, valovna dolžina 300–800 nm. Površina izpostavljenosti je 560 cm², čas izpostavljenosti pa 6 dni oziroma 144 h.

Za ločevanje spojin v ekstrahiranem vzorcu (raztopina v triklosanu) in za določitev koncentracije triklosana sem uporabljala plinski kromatograf Hewlett Packard HP 6890 Series (G1530A) GC System, Germany, s plamensko ionizacijskim detektorjem. Ločitev je potekala na koloni HP 608, ki se pogosto uporablja za določevanje pesticidov. Uporabila sem avtomatski vzorčevalnik GERSTEL® MultiPurpose Sampler MPS 2XL, z brizgalko (Syringe) z maksimalnim volumnom vbrizganja 10 µL.

Za ločevanje spojin in za njihovo identifikacijo v vzorcu sem uporabljala kromatograf Hewlett Packard Agilent 6890N z masno selektivnim detektorjem 5973N. Ločitev je potekala na koloni HP-5. Injiciranje je bilo samodejno. Avtomatski vzorčevalnik je tako bil GERSTEL® MultiPurpose Sampler MPS, z brizgalko (Syringe) z maksimalnim volumnom vbrizganja 10 µL.

FTIR-spektrometer, ki sem ga uporabljala za identifikacijo materiala substratov, je bil Spectrum One, Perkin Elmer.

3.3 Priprava vzorcev

3.3.1 Načrt izvajanja izpostavitve vlaken onesnaževalcu

Namen moje diplomske naloge je bil ugotoviti stopnjo adsorpcije triklosana na vlakna PET in vpliv različnih dejavnikov (stresanje, svetloba, tema, starana vlakna) na adsorpcijo triklosana iz vodne raztopine. Pripravila sem nasičeno vodno raztopino triklosana kot onesnaževalca, nato sem jo redčila na: 2/3 nasičene in 1/3 nasičene raztopine. Adsorpcija onesnaževalca na substrat je potekala en teden. V **Preglednici 4** in **Preglednici 5** sta prikazani matriki analize.

Preglednica 4: Matrika analize (zaradi lažjega in bolj sistematičnega izvajanja dela, številke označujejo ime vzorca)

Koncentracija	Nov PET	Staran PET	Nov PET	Cigaretni filtri	Nov PET-stresalnik
maksimalna	1	7	13	19	25
	2	8	14	20	26
2/3 maksimalne	3	9	15	21	27
	4	10	16	22	28
1/3 maksimalne	5	11	17	23	29
	6	12	18	24	30

Preglednica 5: Matrika analize za slepe vzorce

	PET slepa	Filter slepa	PET staran
destilirana voda + vzorec	31	33	35
	32	34	36

Kot substrat sem uporabila PET-vlakna v obliki flis odeje (100 % poliestrska vlakna), ki je pogosto uporabljan tekstilni izdelek v domovih in ga po večkratni uporabi tudi peremo, s čimer vlakna PET izpuščamo v okolje. Vlakna, ki jih v diplomskem delu imenujem kot starana PET-vlakna, so bila predhodno izpostavljena UV-svetlobi za 6 dni oziroma 144 ur in so bila tako podvržena procesu staranja. Nova PET-vlakna pa temu procesu niso bila izpostavljena.

PET-vlakna so bila izpostavljena vodnim raztopinam triklosana na svetlobi, v temi in na svetlobi s stresanjem v stresalniku. Prav tako sem vodni raztopini triklosana izpostavila flis odejo, ki je bila, kot že omenjeno, predhodno osvetljevana v UV-osvetljevalniku (staran PET). Adsorpcija je potekala na svetlobi. Cigaretne filtre so dodani analizi, ker so ravno tako kot flis odeja narejeni iz tankih nitk acetatne celuloze z veliko specifično površino in lahko delujejo kot substrat za adsorpcijo, služili pa so mi kot dodatno preverjanje metode v primeru, da adsorpcija triklosana kot onesnaževalca na PET kot substrat za adsorpcijo ne bi potekla. Slephe vzorce PET sem pripravila tako, da sem koščke odeje (primerljive mase vzorcem) izpostavila destilirani vodi in z njim ravnala enako kot s pravimi vzorci. Na podoben način sem pripravila slepi vzorec za cigarette filtre in staran PET. Delo sem izvajala v dveh paralelkah. Vse adsorpcije so potekale pri sobni temperaturi.

Nasičeno raztopino triklosana sem redčila po predhodnem načrtu na 2/3 in 1/3 nasičene koncentracije. Vzorce, ki so bili izpostavljeni onesnaževalcu v temi, sem zavila v aluminijasto folijo, vse vzorce pa sem pokrila s parafilmom, da sem preprečila izhlapevanje vode in onesnaženje vzorca.

3.3.2 Priprava raztopin

Raztopine, ki sem jim sem izpostavila vzorce, sem pripravila z redčenjem nasičene vodne raztopine triklosana. Ob pregledu literature sem našla podatek, da je povprečna topnost triklosana v deionizirani vodi med 10 in 40 mg/L (SCCP, 2009: 8). Pripravila sem torej nasičeno raztopino triklosana, raztopino, v kateri je bila koncentracija triklosana 2/3 nasičene raztopine, in raztopino, v kateri je bila koncentracija triklosana 1/3 nasičene raztopine. Točno koncentracijo vseh raztopin sem določila s plinsko kromatografijo po ekstrakciji triklosana iz vodne raztopine v heksan.

Najprej sem preračunala volumen posamezne koncentracije, potreben za izpostavitve vzorcev pripravljenim raztopinam. Vsaki različni koncentraciji triklosana sem izpostavila skupno 10 vzorcev. Volumen raztopine, potrebne za vsak vzorec, je bil 100 mL. 100 mL raztopine pa sem potrebovala za določanje koncentracije. Vsake raztopine sem zato pripravila 1.200 mL.

Za pripravo 2/3 koncentrirane raztopine sem potrebovala 800 mL koncentrirane raztopine, za pripravo 1/3 koncentrirane raztopine pa 400 mL le-te. Skupno sem pripravila 2.500 mL koncentrirane raztopine, tako da sem v 2.500 mL deionizirane vode dodala triklosan, dokler nisem opazila, da se je le-ta nehal raztapljati, in so bili vidni kristali triklosana. Nasičeno raztopino sem 20 minut mešala na magnetnem mešalniku, nato pa pol ure pustila, da se je vzpostavilo ravnovesje, in hitro še za kratek čas premešala. S pomočjo merilnega valja sem odmerila 800 mL raztopine v čašo, kamor sem z merilnim valjem dolila še 400 mL deionizirane vode in s tem pripravila raztopino s koncentracijo 2/3 nasičene raztopine. Enak postopek je sledil za pripravo raztopine s koncentracijo 1/3 nasičene raztopine, kjer sem odmerila 400 mL nasičene raztopine in ji dodala 800 mL deionizirane vode. Vse vrednosti sem odmerila z merilnim valjem. Od

vsake posamezne koncentracije sem odmerila še 100 mL raztopine in vsako posebej dala v bučko, ki sem jo ovila v aluminijasto folijo, postavila v odduho na sobno temperaturo in jih pozneje uporabila za določevanje koncentracije triklosana v raztopinah.

3.3.3 Priprava substratov za adsorpcijo

Preden sem se lotila dela, sem sprala steklovino z destilirano vodo in jo v sušilniku sušila dve uri. Suho steklovino sem vzela iz sušilnika in jo počasi hladila na sobno temperaturo v tehtalnem prostoru, nato sem ohlajeno steklovino stehtala in vanjo stehtala pripravljen vzorec. Oba vzorca PET-vlaken (nova in umetno starana) sem razrezala na koščke približne velikosti 0,5 cm x 1 cm in najprej sprala z deionizirano vodo, da sem odstranila morebitne površinske nečistoče, nato pa še s heksanom, da sem odstranila morebitne ostanke dodatkov ali zaščitne premaze, in jih ločeno dala v sušilnik pri 105 °C za dve uri, da so se posušili do konstantne mase. Temperaturo v sušilniku sem nadzorovala z digitalnim termometrom. Po sušenju sem vzorce hladila dve uri, nato pa stehtala posamezne paralelke.

Cigaretne filtre sem odlomila od cigaret, odstranila ovojni papir in vsak filter razvlekla na največjo mogočo površino. Tako sem poskrbela, da je čim več vlaken prišlo v stik z onesnaževalcem.

S pomočjo digitalne tehtnice sem najprej stehtala čaše, v katerih poteka adsorpcija, in jim, glede na shemo, dodajala okoli 0,35 g novega ali staranega PET ali tri cigarette filtre, kar znese okoli 0,48 g. Vse natehtane mase vzorcev so predstavljene v **Preglednici 6**.

Preglednica 6: Natehtane mase vzorcev

Nov PET		Staran PET		Nov PET-tema	
Številka vzorca	m vzorca (g)	Številka vzorca	m vzorca (g)	Številka vzorca	m vzorca (g)
1	0,343	7	0,364	13	0,357
2	0,338	8	0,350	14	0,366
3	0,355	9	0,367	15	0,385
4	0,364	10	0,339	16	0,382
5	0,355	11	0,379	17	0,346
6	0,356	12	0,365	18	0,343
Cigaretne filtre		Nov PET-stresalnik		Slepe	
Številka vzorca	m vzorca (g)	Številka vzorca	m vzorca (g)	Številka vzorca	m vzorca (g)
19	0,484	25	0,378	31	0,338
20	0,483	26	0,377	32	0,390
21	0,478	27	0,357	33	0,471
22	0,481	28	0,367	34	0,483
23	0,477	29	0,372	35	0,339
24	0,479	30	0,345	36	0,376

3.3.4 Izpostavitve vzorcev raztopinam onesnaževalca – adsorpcija

Vzorcem sem s pomočjo merilnega valja dodala 100 mL nasičene vodne raztopine, glede na zgornjo shemo (**Preglednica 4** in **Preglednica 5**). S stekleno palčko sem si pomagala, da sem vzorce v raztopini premešala in iz njih iztisnila mehurčke zraka. Vzorce sem nato pokrila s parafilmom in jih, glede na shemo, izpostavila različnim pogojem. Vzorce novih in staranih PET-vlaknen, cigaretne filtre ter slepe vzorce sem postavila v odduho na svetlobo za en teden pri sobni temperaturi. Drugi set vzorcev novega PET sem ovila v aluminijasto folijo in pustila v odduhi za en teden pri sobni temperaturi. Tretji set vzorcev novega PET pa sem prenesla na stresalnik, kjer je adsorpcija potekala pri 100 obratih na minuto (100 rpm) en teden. Na **Sliki 7** je prikazan proces izpostavitve vlaknen PET in acetatne celuloze nasičenim vodnim raztopinam triklosana.



Slika 7: Izpostavitve vlaknen PET in acetatne celuloze nasičenim vodnim raztopinam triklosana

3.3.5 Desorpcija

Po sedemdnevni izpostavitvi vzorcev vodnim raztopinam triklosana kot onesnaževalca sem raztopino odlila skozi lij s filter papirjem. Vzorce sem pustila v čaši in delce s filtrirnega papirja vrnila k vzorcu. Vzorce v čašah sem nato sprala z deionizirano vodo, ki sem jo v čašo dodajala s puhalko, jih dobro premešala in nato tekočino spet prefiltrirala. Vzorce v čašah sem postavila v sušilnik, kjer so se sušili dve uri pri 105 °C do konstantne mase. Posušene vzorce sem vzela iz sušilnika in jih dala hladiti za eno uro v tehtalni prostor.

Pri pripravi na izvajanje eksperimentalnega dela diplome sem najprej razmišljala, da bi triklosan desorbirala z ultrazvočno kopoljo, vendar sem v članku Sanchez-Prada in

sod. (2008) izvedela, da triklosan ni odporen na ultrazvok, zato razpade. Tako sem se odločila za ekstrakcijo trdno-tekoče v heksan, saj sem v literaturi (SCCP, 2009: 8) našla podatek, da je triklosan 8.500–krat bolj topen v heksanu kot v vodi in sem sklepala, da bo desorpcija uspešna. Podatka o topnosti triklosana v topilu heksan in destilirani vodi sta vpisana v **Preglednici 1**.

3.3.6 Priprava vzorcev za plinsko kromatografijo

3.3.6.1 Ekstrakcija (tekoče-tekoče) triklosana iz pripravljenih vodnih raztopin v heksan

Za določitev začetnih koncentracij triklosana sem ekstrahirala vse tri začetne raztopine (nasičena, 2/3 nasičene, 1/3 nasičene raztopine) v heksan. Za ta postopek sem potrebovala lij ločnik, kamor sem s pomočjo merilnega valja odmerila 50 mL vzorca in mu dodala 10 mL heksana, odmerjenega z merilnim valjem. Po ekstrakciji (stresanju) sem počakala, da sta se vodna in organska faza ločili, ter shranila organsko fazo. Iz iste vodne faze sem še enkrat ekstrahirala triklosan v 5 mL heksana in nato organski fazi združila. S stekleno kapalko sem vzorec shranila v vialo za GC-FID-analizo.

3.3.6.2 Ekstrakcija (trdno-tekoče) triklosana iz vzorcev odeje in cigaretne filtre v heksan

Ohlajenim vzorcem odeje in cigaretne filtre v čašah, ki so bili izpostavljeni raztopinam onesnaževalca različnih koncentracij, sem z merilnim valjem dodala 25 mL heksana in magnetno mešalo. Vzorce sem nato pokrila s parafilnom in jih postavila na magnetni mešalnik, kjer je desorpcija triklosana potekala eno uro. Nato sem s pomočjo steklene kapalke odvzela vzorec heksana in triklosana v njem ter napolnila vialo za plinsko kromatografijo. Preostanek tekočine v čašah sem shranila.

3.3.6.3 Priprava standardov za umeritveno krivuljo

Za standarde za umeritveno krivuljo sem izbrala osem različnih koncentracij, in sicer 100 mg/L, 70 mg/L, 50 mg/L, 30 mg/L, 20 mg/L, 10 mg/L, 5 mg/L in 1 mg/L. Najprej sem pripravila standard s koncentracijo 100 mg/L. To sem izvedla tako, da sem stehala 0,005 g triklosana, ga stresla v merilno bučko prostornine 50 mL, kjer sem do oznake dolila še heksan, in tako dobila koncentracijo 100 mg/L. Ta standard s koncentracijo 100 mg/L sem naprej redčila v zgoraj navedene koncentracije. V **Preglednici 7** sem napisane volumne odmerila z merilnim valjem, za pripravo koncentracije 1 mg/L in 5 mg/L pa sem si pomagala z avtomatsko pipeto. Vsebinsko sem nato zliila v posamezne merilne bučke prostornine 10 mL, kamor sem do oznake dodala še heksan.

Preglednica 7: Shema redčenja za pripravo standardov za umeritveno krivuljo

Želena končna koncentracija [mg/L]	Odmerjen volumen standarda s koncentracijo 100 mg/L [mL]
70	7
50	5
30	3
20	2
10	1
5	0,5
1	0,1

Tako pripravljene standarde sem malo premešala in s pomočjo steklene kapalke napolnila vialo za plinsko kromatografijo. Preostanek vzorcev v bučki sem zavila v aluminijasto folijo in jih pustila v odduhi.

3.4 Kromatografski pogoji

Prvotni analizni načrt je vseboval kot metodo za kvantifikacijo triklosana GC-MSD, saj sem v članku Wu J.-L. in sod. (2007) našla primerno metodo. S pomočjo tega detektorja bi poleg ugotovljene koncentracije triklosana, ki se veže na PET, lahko identificirala tudi spojine, ki so se desorbirale v heksansko fazo med ekstrakcijo triklosana. Ker pa je ta naprava v laboratoriju zelo v uporabi in ker je moj poglavitni cilj določiti le stopnjo vezave onesnaževalca na substrat in koncentracijo vezanega onesnaževalca, sem se odločila, da uporabim metodo plinske kromatografije s plamensko ionizacijskim detektorjem (FID), ki je primerna ravno za ciljno analizo. Prvotno sem se držala temperaturnega programa v članku Wu J.-L. in sod (2007), ampak tisti temperaturni program za mojo analizo ni bil optimalen, ker matriks vzorca ni bil čist, ampak je vseboval še druge spojine, ki so se desorbirale s substrata, zato sem temperaturni program rahlo spremenila, da sem dosegla optimalno ločitev triklosana od ostalih spojin.

Kromatografski pogoji so navedeni v nadaljevanju.

Kapilarna kolona: HP-608 Special Analysis Column z dimenzijami 30 m x 530 µm x 0,50 µm. Najvišja temperatura, ki se lahko doseže v koloni, znaša 310 °C.

Stacionarna faza: metil fenil cianopropil polisilkosan

Način injiciranja: »splitless«

Temperatura injektorja: 80 °C

Nosilni plin: dušik

Volumen injiciranja: 2 µL

Preglednica 8: Temperaturni program za GC-FID

	Gradient [°/min]	T [°C]	Drži [min]
Začetna temp.		80	1
	30	300	1
Končna temp.		80	0

Detektor: plamensko ionizacijski (FID)

Temperatura detektorja: 250 °C

Nosilni plin: dušik

Ker me je vseeno zanimalo, katere spojine se nahajajo v mojih preiskovanih vzorcih, sem izvedla plinsko kromatografijo z masno selektivnim detektorjem na drugem instrumentu.

Kromatografski pogoji za GC-MSD so opisani v nadaljevanju.

Kapilarna kolona: HP-5 z dimenzijami 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Najvišja temperatura, ki se lahko doseže v koloni, znaša 360 °C.

Stacionarna faza: 5 % fenil, 95 % dimetilpolisiloksan

Način injiciranja: »splitless«

Temperatura injektorja: 80 °C

Nosilni plin: helij

Volumen injiciranja: 3 µL

Preglednica 9: Temperaturni program za GC-MSD

	Gradient [°/min]	T [°C]	Drži [min]
Začetna temp.		80	1
	20	280	6
Končna temp.		80	0.50

Detektor: masno selektivni detektor (MSD)

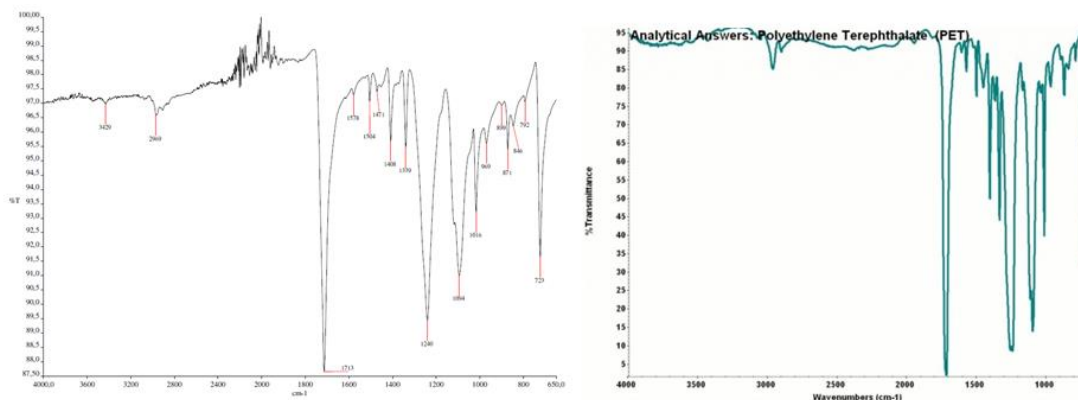
Temperatura detektorja: 250 °C

Nosilni plin: helij

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

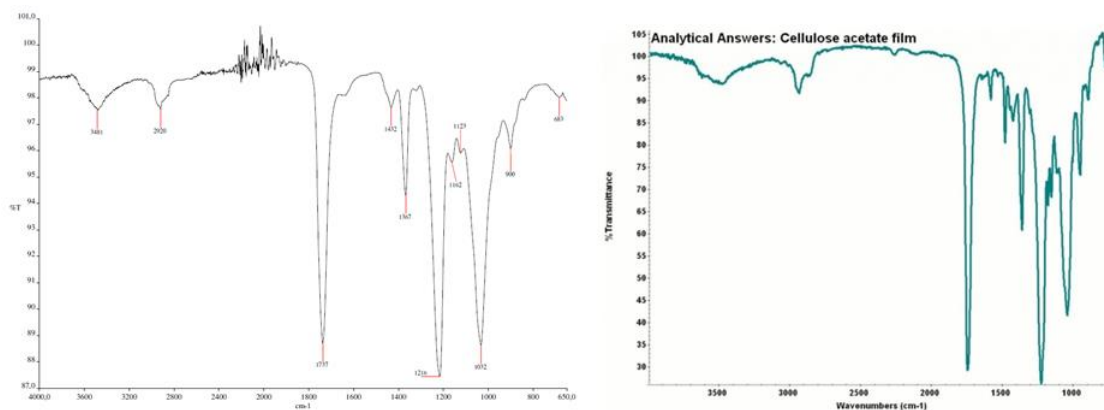
4.1 FTIR

Za karakterizacijo substrata sem uporabila IR-spektroskopijo. IR-spektra sta bila posneta z ATR-tehniko v območju od 4.000 do 650 cm^{-1} .



Slika 8: IR-kromatogram PET-vlaken (levo) in kromatogram iz baze podatkov (desno)
(vir slike na desni: Museum of Fine Arts Boston,
http://cameo.mfa.org/wiki/Polyethylene_terephthalate, pregledano 4. septembra 2013)

Na **Sliki 8** je prikazana primerjava kromatograma PET-vlaken s kromatogramom iz baze podatkov. Najznačilnejši vrhovi IR-spektra so pri 1.713 cm^{-1} , 1.471 cm^{-1} , 1.408 cm^{-1} , 1.339 cm^{-1} , 1.240 cm^{-1} , 1.094 cm^{-1} , 1.016 cm^{-1} in 723 cm^{-1} . Vsi ti vrhovi se nahajajo tako pri kromatogramu vzorca kot tudi pri kromatogramu iz baze podatkov, na podlagi ujemanja vrhov pa sklepam, da je material, iz katerega je narejena odeja, PET, kar se sklada tudi z deklaracijskim listkom na izdelku.



Slika 9: IR-kromatogram vlaken iz acetatne celuloze in kromatogram iz baze podatkov
(vir slike na desni: Museum of Fine Arts Boston,
http://cameo.mfa.org/wiki/Cellulose_acetate, pregledano 4. septembra 2013)

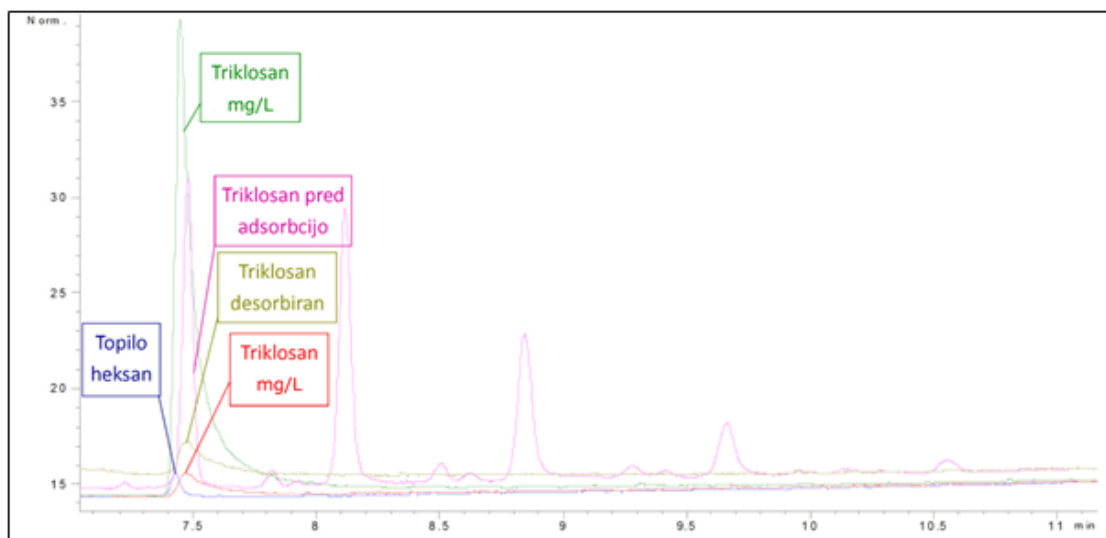
Na **Sliki 9** je prikazana primerjava kromatograma vlaken iz acetatne celuloze s kromatogramom iz baze podatkov. Najznačilnejši vrhovi IR-spektra so pri 1.737 cm^{-1} , 1.432 cm^{-1} , 1.367 cm^{-1} , 1.216 cm^{-1} , 1.032 cm^{-1} in 900 cm^{-1} . Vsi ti vrhovi se nahajajo

tako pri kromatogramu vzorca kot tudi pri kromatogramu iz baze podatkov, na podlagi ujemanja vrhov pa sklepam, da je material, iz katerega so narejeni cigaretni filtri, acetatna celuloza, kar se ujema tudi s podatki v literaturi.

4.2 Določanje koncentracije triklosana

4.2.1 GC-FID-analiza koncentracije triklosana

Plinsko kromatografijo s plamensko ionizacijskim detektorjem sem uporabila za določanje koncentracije triklosana, ki se je adsorbiral na substrat. V nadaljevanju je prikazana primerjava različnih kromatogramov.



Slika 10: Primerjava kromatogramov GC-FID

Slika 10 prikazuje primerjavo kromatogramov različnih vzorcev. Modra krivulja predstavlja kromatogram topila. Sledilo je injiciranje raztopin za umeritveno krivuljo triklosana. Rdeča krivulja predstavlja kromatogram standardne raztopine triklosana s koncentracijo 10 mg/L, zelena krivulja pa kromatogram standardne raztopine triklosana s koncentracijo 100 mg/L. Vijoličasta krivulja predstavlja kromatogram triklosana, ki sem ga ekstrahirala s substrata PET, poleg signala za triklosan pa so vidni še vrhovi preostalih spojin, ki so se ekstrahirale s substrata v heksansko fazo. Spojine, ki so se dodatno ekstrahirale v heksansko fazo, sem naknadno identificirala z GC-MSD (to je opisano v nadaljevanju). Svetlozelena krivulja pa prikazuje triklosan, ekstrahiran iz vodne raztopine po adsorpciji.

Abscisa prikazuje intenziteto signala, ordinata pa retencijski oziroma zadrževalni čas v minutah. Pri tem je površina signala (računalniško določena iz širine signala in intenzitete le-tega), glede na umeritveno krivuljo, kvadratno sorazmerna koncentraciji. Retencijski čas pa nam prikazuje čas, ki je potreben, da analizirana snov prepotuje skozi sistem (od kolone do detektorja) v kromatografskih pogojih, ki sem jih predhodno določila, in je pri istih pogojih za isto spojino enak – karakterističen.

Iz **Slike 10** je tudi razvidno, da triklosan doseže detektor pri retencijskem času 7,55 minute. Drugi vrhovi, prisotni zgolj v vzorcu po desorpciji v heksan, so posledica

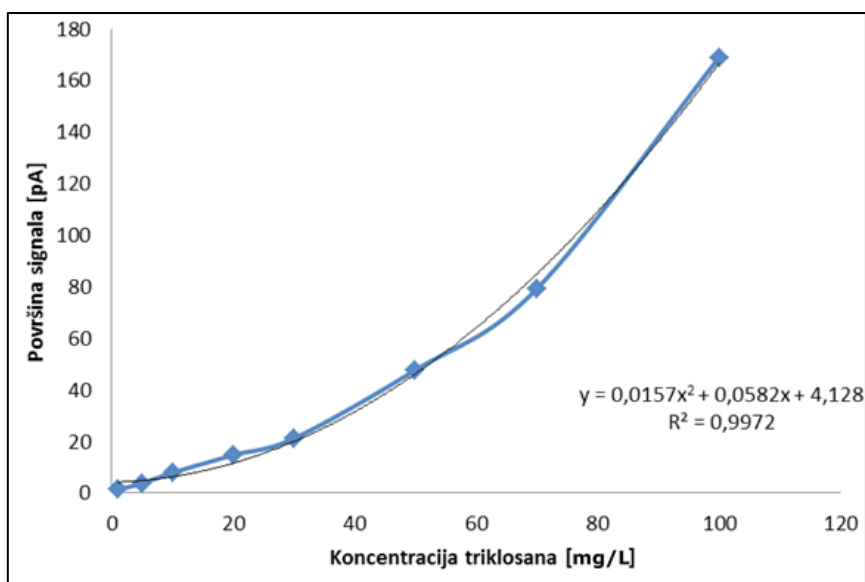
prisotnosti preostalih spojin v substratu. Kot že omenjeno, sem le-te naknadno identificirala z GC-MSD-analizo.

4.2.1.1 Umeritvena krivulja

Slika 11 prikazuje umeritveno krivuljo različnih koncentracij standardnih raztopin, **Preglednica 10** pa koncentracije standardnih raztopin triklosana in pripadajoče površine vrhov. Umeritveno krivuljo je treba izrisati, saj je kromatografska ločba relativna tehnika, zato je treba najprej analizirati standardne raztopine, za katere vemo natančne koncentracije, in nato realne vzorce. Površina signala, ki ga izriše kromatograf, je kvadratno sorazmerna s koncentracijo triklosana v vzorcu.

Preglednica 10: Površine signalov, ki pripadajo znanim koncentracijam v GC-FID-kromatogramih

Koncentracija [mg/L]	Površina signala [pA]
1	1,30
5	3,78
10	7,88
20	14,7
30	21,2
50	47,7
70	79,3
100	169



Slika 11: Umeritvena krivulja

Iz zgornje umeritvene krivulje (**Slika 11**) vidimo, da površina signala narašča kvadratno z naraščajočo koncentracijo triklosana.

4.2.1.2 Določanje koncentracije adsorbiranega triklosana

Preglednica 11 prikazuje površino signala posameznega vzorca, preračunano koncentracijo z upoštevanjem redčenja, adsorbirano maso triklosana in adsorbirano maso triklosana na maso vlaken PET in acetatne celuloze. Vzorce, ki niso imeli signala pri zadrževalnem času okoli 7,55 min, sem upoštevala kot prazne, saj se triklosan v takem primeru ni vezal na substrat.

Adsorbirano maso sem izračunala tako, da sem preračunane koncentracije za ekstrakte množila z volumnom heksanske faze, v kateri je potekala desorpcija (25 mL). Maso triklosana, ki se je adsorbirala na maso vlaken PET, ali acetatne celuloze pa sem dobila tako, da sem adsorbirano maso delila z maso odeje oziroma cigaretnega filtra, ki sem ju pridobila predhodno s tehtanjem.

Koncentracijo nasičene vodne raztopine sem izračunala tako, da sem preračunane koncentracije za ekstrakte množila z volumnom heksanske faze, v kateri je potekala ekstrakcija (15 mL), in delila z volumnom uporabljenega vzorca pri ekstrakciji z lijem ločnikom (50 mL).

Preglednica 11: Koncentracije triklosana v [mg/L], adsorbirana masa triklosana na vlakna PET in acetatne celuloze [mg] ter adsorbirana masa triklosana na maso substrata [mg/g] = ut ‰

	Vzorec	Površina signala	Koncentracija triklosana v ekstraktu po desorpciji [mg/L]	Koncentracija v vodni raztopini [mg/L]	Adsorbirana masa triklosana [mg]	Masa odeje ali cigaretne filtra [g]	Adsorbirana masa triklosana na maso vlaken [mg/g] = ut ‰
Nasičene vodne raztopine	maks.	74,1	64,9	19,5	x	x	x
	2maks./3	36,0	43,3	13,0	x	x	x
	1maks./3	12,7	21,6	6,49	x	x	x
UV-starana vlakna PET	7	9,55	16,8	x	0,421	0,364	1,16
	8	9,14	16,1	x	0,403	0,350	1,15
	9	9,37	16,5	x	0,413	0,367	1,12
	10	9,37	16,5	x	0,413	0,339	1,22
	11	9,58	16,9	x	0,422	0,379	1,11
	12	9,13	16,1	x	0,402	0,365	1,10
Cigaretni filtri iz vlaken acetatne celuloze	19	8,98	15,8	x	0,396	0,484	0,817
	20	6,91	11,6	x	0,290	0,483	0,600
	21	7,12	12,1	x	0,302	0,478	0,632
	22	6,27	9,99	x	0,250	0,481	0,520
	23	5,67	8,23	x	0,206	0,477	0,431
	24	6,64	10,9	x	0,273	0,479	0,571

Pri vseh slepih vzorcih (novih in starih PET-vlaken ter vlaken iz acetatne celuloze brez izpostavitve triklosanu) signala za triklosan na GC-FID-kromatogramu ni bilo, kar pomeni, da z ekstrakcijo substratov v heksan nisem dobila triklosana iz drugih virov.

S plinsko kromatografijo sem določila tudi koncentracije začetnih raztopin, ki sem jim izpostavila substrat (nasičeno, 2/3 nasičene in 1/3 nasičene) po ekstrakciji triklosana iz vodne raztopine v heksan. Nasičena raztopina triklosana je vsebovala 19,47 mg/L triklosana, 2/3 nasičene raztopine je vsebovala 12,98 mg/L triklosana, raztopina z najnižjo koncentracijo pa je vsebovala 6,49 mg/L triklosana.

Ugotovila sem, da se je triklosan vezal le na starana vlakna PET iz odeje in na acetatno celulozo iz cigaretnih filtrov. Vezava na nova vlakna PET, ki so bila izpostavljena različnim dejavnikom (svetloba, tema, stresanje), pa ni potekla v nobenem primeru.

Pri UV-starih PET-vlaknih sem prisotnost triklosana zaznala pri vseh vzorcih v podobnih količinah. Vezava triklosana na substrat je potekla pri vseh treh različnih koncentracijah izpostavljene raztopine. Koncentracija, ki so ji bili vzorci izpostavljeni, ni vplivala na intenziteto vezave, kar pomeni, da se je triklosan vezal na UV-staran substrat PET v vseh primerih, ne glede na koncentracijo. Razlog za takšen rezultat je, da se je površina substrata pod izbranimi pogoji nasitila s triklosanom.

Kot že omenjeno, je bil substrat PET umetno staran šest dni pod UV-svetlobo. UV-svetloba pa lahko povzroči fotokemično reakcijo prostoradikalnega tipa, kjer lahko v tem primeru govorimo o fotolizi ali fotorazgradnji polimerne molekule oziroma o poškodovanju materiala. Pri tem pa je pomembno, da poznamo absorpcijske sposobnosti snovi, ki so kritične za vpliv svetlobe, saj bo snov tem bolj nagnjena k razgradnji, čim več svetlobe bo absorbirala. Absorbirana svetloba pa povzroči cepitev prisotnih kemičnih vezi. Polimeri, ki imajo absorpcijski pas v območju nad 290 nm, so pod vplivom sončne svetlobe podvrženi cepitvi kemičnih vezi, kamor spada tudi PET, ki absorbira svetlobo v spektru med 290 in 400 nm (Rijavec T., 2000).

Prav tako pa je obseg fotorazgradnje polimernih snovi odvisen tudi od specifične površine, saj je fotorazgradnja polimerov v veliki meri fotooksidacijski proces, zato je izpostavljena površina UV-svetlobi in zraku pomemben dejavnik kemične reaktivnosti. Na sončno svetlobo so posebej občutljiva zelo fina vlakna (mikrovlakna). V primerjavi z novo odejo iz vlaken PET pa je bila starana odeja podvržena tudi spremembam barvnega tona, ki je po izpostavitvi UV-svetlobi postal svetlejši, razbarvan (Rijavec T., 2000). Razbarvanost starih vlaken PET je opazna tudi na **Sliki 12**. V študiji, ki so jo opravili Liu in sod. (2013), so ugotovili, da se hidrofobnost in adsorpcijske lastnosti PET povečajo, če je bil le-ta izpostavljen UV-svetlobi. Iz vsega navedenega sklepam, da se je zaradi staranja vlaken PET pod UV-svetlobo povečala fotorazgradnja (poškodovanje vlaken), ki je posledično privedla do povečanja hidrofobnosti in adsorpcijskih lastnosti substrata, zato je pod takšnimi dejavniki izpostavitve potekla vezava triklosana na starana vlakna PET.



Slika 12: Slika staranega PET (levo) in novega PET (desno). Vidno je, da so starana vlakna spremenila barvni ton in postala svetlejša.

Triklosan se ni adsorbiral na nova PET-vlakna, saj v nobenem kromatogramu vzorcev desorbiranih novih PET-vlaken ni bilo vrha pri retencijskem času 7,55 minut.

Vezava triklosana na nova vlakna PET, ki je bil izpostavljen stresanju pri 100 rpm na svetlobi, prav tako ni potekla. Menila sem, da bi se s stresanjem lahko povečala adsorpcija, saj sta bila tako medij kot tudi substrat ves čas v gibanju, molekule triklosana pa so »trkale« na površino substrata in na neki način posnemale pogoje v naravi, kjer polimerne molekule potujejo z vodnimi tokovi ali pa potonejo na dno, kjer prav tako vodne mase z onesnaževalci zadenejo ob njihovo površino. Tudi v tem primeru predvidevam, da je glavni razlog, da se na substrat ni vezal triklosan, ravno ta, da so bila verjetno vlakna substrata PET nepoškodovana, tako pa niso imela primernih mest za vezavo triklosana.

Prav tako vezava triklosana ni potekla na nova vlakna PET pri vzorcih, ki so bili zaviti v aluminijasto folijo in tako izpostavljeni temi, ne glede na izpostavljeno koncentracijo raztopine. Ker so bili vzorci izpostavljeni temi, svetloba ni prodrla v njih, da bi se s tem mogoče povečala razgradnja substrata. Tudi v tem primeru sklepam, da takšen substrat ni vseboval poškodovanih vlaken in je bil nedovzeten za vezavo. Glede na to, da so bili ti vzorci izolirani od zunanjih dejavnikov, sklepam, da bi vezava na takšna vlakna potekla najpozneje v primerjavi z drugimi načini izpostavitve in v nižjih koncentracijah, saj bi bili procesi razgradnje, ki bi lahko poškodovali vlakna zaradi odsotnosti svetlobe, počasnejši in bi prevladovali drugi procesi, kot na primer hidrolitična razgradnja, ki ni tako učinkovita (Webb in sod., 2012).

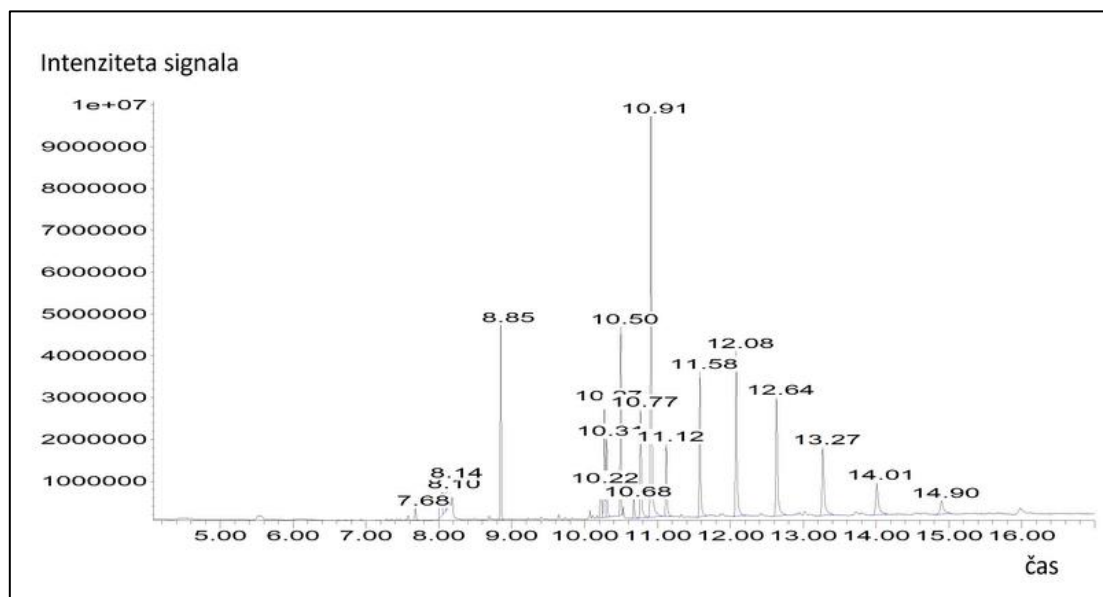
Kot pričakovano, pa se je triklosan vezal na površino cigaretnih filtrov iz acetatne celuloze. Vezava je v tem primeru potekla pri vseh koncentracijah, pri čemer vezava triklosana spet ni bila odvisna od koncentracije onesnaževalca, ki so ji bili vzorci izpostavljeni. To ugotovitev pripisujem prav tako dejstvu, da se je triklosan vezal na vsa mogoča mesta vezave. Mesta vezave pa so bila v posameznih substratih na voljo v različnem številu. Vezava na cigaretno filtre, ki so sestavljeni iz tankih nitk sintetičnih acetat celuloznih vlaken, je bila pričakovana, saj, kot že omenjeno, so to vlakna z

veliko specifično površino, ki so posebno oblikovana z namenom, da zberejo strupene snovi pri kajenju, in tako delujejo kot adsorbent.

Primerjava količine vezanega triklosana na starana vlakna PET in cigaretne filtre prikazuje, da je bila v povprečju vezava na starana PET-vlakna učinkovitejša. Tako je povprečna adsorbirana masa triklosana na vlakna iz PET znašala 1,14 mg/g, medtem ko je bila pri vlaknih iz cigaretnih filtrov ta vrednost 0,595 mg/g. Nekoliko večja vezava na starana vlakna PET (skoraj dvakrat večja) je lahko posledica umetno poškodovanih vlaken in s tem povečanega števila vezavnih mest za triklosan ali pa večje površine PET-vlaken v primerjavi s površino acetatno celuloznih vlaken.

4.3 Kromatograma GC-MSD

GC-MSD-kromatogram se nekoliko razlikuje od kromatograma GC-FID. Kot že omenjeno, posamezen vrh predstavlja posamezno spojino v vzorcu, ki jo identificira masno selektivni detektor, na grafu pa izriše čas, pri katerem je spojina dosegla detektor, in tako za razliko od GC-FID-detektorja, kjer lahko le kvantificiramo znane spojine (ne služi pa za identifikacijo spojin), GC-MSD služi za identifikacijo in hkrati za potencialno kvantifikacijo posameznih spojin. V okviru moje diplomske naloge sem ostala zgolj pri identifikaciji posameznih spojin, ki so se poleg triklosana ekstrahirale v heksansko fazo, za identifikacijo spojin pa sem uporabila spektralno knjižnico wiley.



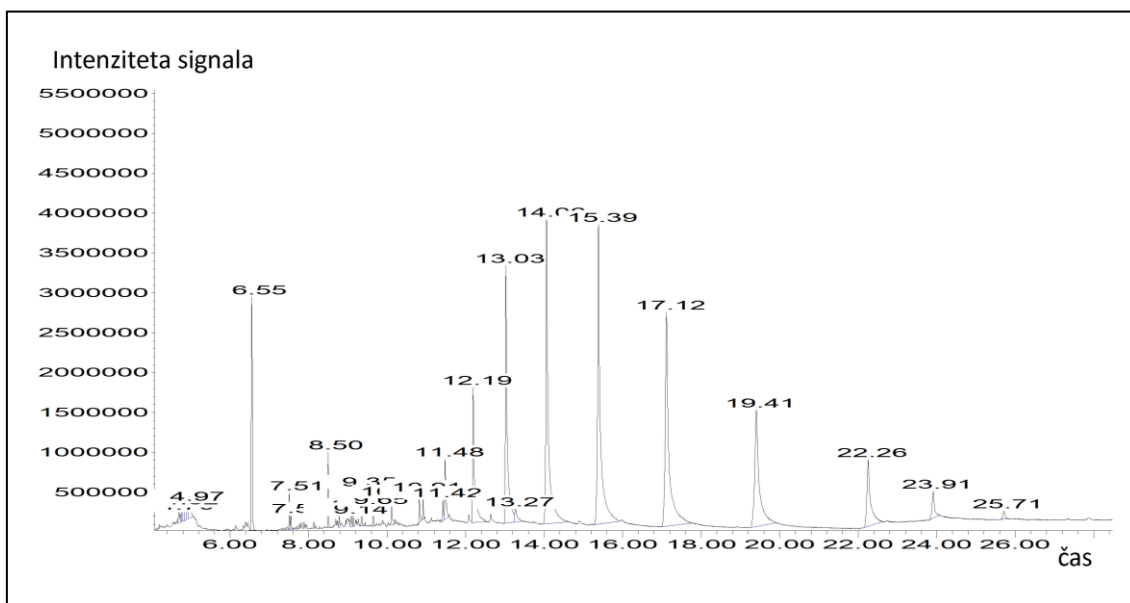
Slika 13: Kromatogram GC-MSD z vzorci, ki so kot substrat vsebovali PET-vlakna (starana / nova)

Iz **Slike 13** je lepo vidno, da so se v heksansko fazo desorbirale še druge spojine iz PET-vlaken. MS-detektor je zaznal 20 različnih spojin, med katerimi so bili poleg triklosana in topila heksan tudi ftalati (dietil ftalat), furani (furfuril alkohol), 1,2-benzendikarboksilna kislina ali ftalna kislina in dioksini. Vse te spojine so verjetno izhajale iz substrata, kjer predstavljajo nečistoče oziroma različne dodatke, ki jih uporabljajo, da se spremenijo, izboljšajo lastnosti polimera. Nepopolna polimerizacija v času nastanka plastičnega materiala omogoča dodatkom, da gredo iz sintetičnega medija materiala, kjer je stopnja prehajanja posameznega dodatka odvisna od velikosti por polimera (Cole in sod., 2011). Pri tem pa dodatki, ki so manjši (imajo nižjo

molekulsko maso), lažje potujejo skozi polimer, ki ima večje pore (Teuten in sod., 2009).

Verjetno pa ne moremo govoriti o razpadnih produktih PET ali triklosana, saj sta obe spojini dobro obstojni pri pogojih moje analize, tako da je verjetnost, da bi lahko razpadli v tako kratkem času, majhna.

Pomembno je poudariti tudi to, da je bil temperaturni program plinske kromatografije z uporabo masno selektivnega detektorja nastavljen drugače, prav tako je bila uporabljena druga oprema kot pri analizi spojin z GC-FID, kjer sem ugotavljala koncentracijo vezanega triklosana na substrat. Posledično se je zaradi drugačnih pogojev spremenil čas zadrževanja spojin v sistemu.



Slika 14: Kromatogram GC-MSD z vzorci, ki so za substrat vsebovali vlakna acetatne celuloze

Na **Sliki 14** je prikazan kromatogram GC-MSD za vzorce, ki so kot substrat vsebovali acetatno celulozo. MS-detektor je zaznal 29 različnih spojin. Med njimi so bili poleg triklosana in topila heksan še: triacetin (glicerin triacetat), estri (metil -1- ester), očetna kislina in druge. Tudi v tem primeru ne moremo govoriti o kakršnih koli razpadnih produktih triklosana, saj ima le-ta dobro obstojnost pri pogojih moje analize, tako da je verjetnost, da bi razpadel v tako kratkem času, majhna.

Lahko pa je identificirana spojina očetna kislina posledica razpada substrata (Williams R. S., 2002). Acetatna celuloza je namreč ester celuloze, obdelan z očetno kislino (Slovenski tehniški slovar A–B, 2007: 21). Preostale identificirane spojine najverjetneje predstavljajo nečistoče s površine substrata oziroma dodatke, ki so jih dodali substratu med samo proizvodnjo za izboljšanje lastnosti. Identificirana spojina triacetin se tako v cigaretnih filterjih uporablja, da še dodatno utrdi zamrežene, tanke, vlaknaste nitke acetatne celuloze, tako da je uporabljena kot dodatek (Puls J. in sod., 2010).

4.4 Primerjava poskusov z realnimi pogoji z vzorci v okolju

Proces adsorpcije triklosana na vlakna PET in tudi acetatne celuloze je potekal v nadzorovanih laboratorijskih razmerah. V okolju pa so razmere odvisne od različnih dejavnikov, ki lahko delujejo hkrati. Tudi v naravnem mediju je prisotnih več različnih onesnaževalcev, ne le eden. Kombinacija več različnih onesnaževalcev pa lahko povzroči dopolnjujoče se in nasprotujoče si učinke. Kot že omenjeno, so Farré in sod. (2007) potrdili dopolnjujoč učinek med triklosanom in linearnimi alkil-benzen sulfonati, ki so pogosti organski onesnaževalci, najdeni v odpadnih vodah, kjer je pogost tudi triklosan.

Prav tako lahko v okolju zasledimo različne materiale, ki bi lahko bili možni adsorbenti onesnaževalcev, med njimi tudi triklosan – in ne le enega kot v primeru moje raziskave. Vsi ti materiali v okolju pa imajo morda večjo ali manjšo nagnjenost vezave triklosana, kar pomeni, da lahko pride tudi do »tekmovanja«. V naravi se nahaja tako nov kot staran PET, pri tem pa mislim na PET-vlakna, ki še niso bila izpostavljena procesom razgradnje, ter na vlakna, ki so bila izpostavljena in so posledično tudi poškodovana zaradi sprememb v kemijski zgradbi. S poskusom sem dokazala, da ima triklosan, ki je relativno pogost onesnaževalec v okolju in ne popolnoma nenevaren, nagnjenost vezave na starana PET-vlakna. Sklepam, da podoben proces adsorpcije poteka tudi v naravnem okolju. Ker so PET-vlakna težja od vode, potonejo, prav tako pa se na morskem dnu nahaja triklosan, ki v vodi ni dobro topen, zato se ga del usede na morsko dno, kjer so njegove koncentracije najvišje (glej **Preglednico 2**). Vezava je tako še toliko verjetnejša.

Stopnjo adsorpcije triklosana na PET-vlakna, ki se nahajajo v naravi, bi težko določila, saj so bila umetno starana vlakna izpostavljena UV-svetlobi za določen čas in v nadzorovanih pogojih. V naravi pa lahko najdemo vlakna, ki so še nepoškodovana, pa tudi vlakna, ki so bolj poškodovana kot vlakna, uporabljena v analizi.

V primeru analize GC-MSD pa ne moremo govoriti o realnih vzorcih v povezavi z okoljem, saj so se identificirane spojine izločale v heksansko fazo. Heksan se v okolju ne nahaja in je tako kakršno koli sklepanje, da bi se podobne nečistoče in dodatki nahajali v realnem okolju, napačno.

4.5 Mogoči vplivi na okolje

Potrditev vezave triklosana na PET-vlakna (in tudi na vlakna iz acetatne celuloze cigaretnih filtrov) sproži vprašanja, kaj se s takšnim materialom, prepojenim z onesnaževalcem, dogaja v okolju. Glede na različno prebrano literaturo so mogoči scenariji, da substrat z adsorbiranim onesnaževalcem zaužijejo vodni organizmi, ki lahko nadalje vplivajo na biološko pomembne procese in s tem povzročijo motnje v mobilnosti, razmnoževanju in razvoju, delujejo na hormonske procese, lahko povzročijo mutagenozne ali kancerogene procese v organizmu in tudi proces povečevanja koncentracije onesnaževala v tkivih organizmov navzgor po prehranski verigi. Vendar ti mehanizmi še niso dovolj raziskani in razumljivi, saj so zelo kompleksni, zato potrebujejo še nadaljnje raziskave.

5 ZAKLJUČKI

V okviru diplomske naloge sem potrdila hipotezo, da se onesnaževalec triklosan adsorbira na vlakna polietilen tereftalata. Pri tem pa je stopnja vezave na vlakna pogojena z vplivom različnih dejavnikov. Največja stopnja vezave je bila pri umetno staranih PET-vlaknih, ki so bila zaradi procesa staranja z UV-svetlobo verjetno poškodovana. Literatura pa navaja, da se poškodovanim vlaknom še dodatno povečajo hidrofobne in adsorpcijske lastnosti.

Prav tako je bila potrjena tudi adsorpcija triklosana na vlakna iz acetatne celuloze, ki se nahaja v cigaretnih filterih. Ta vlakna so posebno oblikovana, da zbirajo strupene snovi pri kajenju in tako delujejo kot adsorbent.

Izkazalo se je, da je vezava na starana PET-vlakna večja kot v primeru vlaken iz acetatne celuloze, saj so verjetno poškodovana vlakna dovezetnejša za vezavo ali pa je aktivna površina PET-vlaknen večja od aktivne površine acetatnih celuloznih vlaken.

Ugotovila sem tudi, da koncentracija triklosana (nasičena – 19,5 mg/L, 2/3 nasičena – 13,0 mg/L in 1/3 nasičena – 6,49 mg/L), ki so ji bili izpostavljeni substrati, ni vplivala na intenziteto vezave, kar pojasnjujem s trditvijo, da se je triklosan vezal na vsa prosta vezna mesta v materialu.

V primeru izpostavitve novih PET-vlaknen triklosanu pod vplivom različnih dejavnikov (svetloba, tema, stresanje) adsorpcije triklosana nisem zaznala. Nova PET-vlakna so nepoškodovana in triklosana ne vežejo.

Med raziskavo sem razvila metodo adsorpcije / desorpcije in grafično kvantitativno analizo za izbran sistem substrat / onesnaževalec, ki se je pokazal kot natančen in praktičen.

Identifikacija spojin v preiskovanih vzorcih, ki sem jo opravila z analizo GC-MSD, je pokazala, da so spojine, ki so se desorbirale v heksansko fazo med ekstrakcijo triklosana, verjetno predstavljale nečistoče oziroma različne dodatke, ki se jih uporablja med proizvodnjo, da se izboljšajo lastnosti materiala. Razpadnih produktov pa zaradi dobrih obstojnih lastnosti materiala PET in triklosana pri pogojih moje analize v tako kratkem času ni bilo pričakovati. Le pri vlaknih iz acetatne celuloze bi očetna kislina lahko predstavljala njihov razpadni produkt.

Potrditvev adsorpcije triklosana na vlakna iz PET in tudi na vlakna iz acetatne celuloze povzročata zaskrbljenost, kaj se s takšnim materialom dogaja v okolju. Zato bi bilo smiselno opraviti podobno raziskavo z realnimi vzorci v okolju. Prav tako sem z raziskavo adsorpcije triklosana na material PET in tudi na acetatno celulozo prispevala k vedenju, kaj se lahko dogaja v okolju, saj je to prva tovrstna raziskava.

V prihodnje bi bilo smiselno preveriti še stopnjo adsorpcije triklosana na starana PET-vlakna pod pogoji v temi in odvisnost vezave triklosana od časa osvetljevanja substrata z UV-svetlobo. Čas izpostavitve vodnih raztopin triklosana novim, nepoškodovanim PET-vlaknom pa bi bilo dobro podaljšati, da bi preverili, ali ob daljši izpostavitvi onesnaževalcu adsorpcija na nepoškodovana vlakna poteče ali ne. Zanimivo bi bilo raziskati tudi, ali se onesnaževalec triklosan adsorbira tudi na druge plastične materiale, ki se nahajajo v okolju.

6 VIRI

Agilent Technologies. 2001. Agilent 6890N Gas Chromatograph: User Information. 1st Edition, USA, Agilent Technologies: str. 515.

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 Tacoma Tacoma, str. 10.

Banat Y., El-Rub Z. A. 2001. Historical Development. A Technical and Economic Feasibility Study of: Production of Polyethylene Terephthalate by Direct Esterification Using Pervaporation: PART I: The Report. University of Twente, Faculty of Chemical Technology: str. 1.

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.

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.

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.

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.

Chasteen T. G. 2000. The Flame Ionization Detector.
URL: http://www.shsu.edu/~chm_tgc/primers/FID.html (pregledano 10. junija 2013)

Clean Virginia Waterways. 2011. Cigarette Filters.
URL: <http://www.lake.wateratlas.usf.edu/upload/documents/Cigarette%20Filters.pdf> (pregledano 14. avgusta 2013)

Dann A. B., Hontela A. 2011. Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. *Journal of Applied Toxicology*, 31: 285–311.

Designer Data. PET – Polyethylene terephthalate.
URL: <http://www.designerdata.nl/index.php?material=49&subject=2&pag=8&subpag=1&lang=en> (pregledano 26. avgusta 2013)

Ebewele R. O. 2000. Polymer science and technology. Boca Raton, CRC Press: str. 17.

Engler R. E. 2012. The Complex Interaction between Marine Debris and Toxic Chemicals in the Ocean. *Environmental Science and Technology*, 46: 12302–12315.

Farré M., Asperger D., Kantiani L., González S., Petrovic M., Barceló D. 2007. Assessment of the acute toxicity of triclosan and methyl triclosan in wastewater based on the bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390: 1999–2007.

Federal Trade Commission. 2004. Rules and Regulations Under the Textile Fiber Products Identification Act – 16 CFR 303: str.233.

URL: <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2004-title16-vol1/pdf/CFR-2004-title16-vol1-part303.pdf> (pregledano 25. avgusta 2013)

Glaser A. 2004. The Ubiquitous Triclosan: A common antibacterial agent exposed. *Pesticides and You*, 24: 12–17.

Hourston D. J. 2010. Degradation of Plastics and Polymers. *Polymeric Materials*, 2: 2370–2386.

Hua W., Bennett E. R., Letcher R. J. 2005. Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry. *Environmental International*, 31: 621–630.

International Coastal Cleanup. 2012. Top 10 Items Found.

URL: <http://www.oceanconservancy.org/our-work/international-coastal-cleanup/top-10-items-found-1.html> (pregledano 14. avgusta 2013)

Ishibashi H., Matsumura N., Hirano M., Matsuoka M., Shiratsuchi H., Ishibashi Y., Takao Y., Arizono K. 2004. Effects of triclosan on the early life stages and reproduction of medaka *Oryzias latipes* and introduction of hepatic vitellogenin. *Aquatic Toxicology*, 67: 167–179.

Kantiani L., Farré M., Asperger D., Rubio F., González S., López de Alda M. J., Petrović M., Shelper W. L., Barceló D. 2008. Triclosan and methyl-triclosan monitoring study in the northeast of Spain using a magnetic particle enzyme immunoassay and confirmatory analysis by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Hydrology*, 361: 1–9.

Lechat C., Bunsell A. R., Davies P., Piant A. 2006. Mechanical behaviour of polyethylene terephthalate & polyethylene naphthalate fibres under cyclic loading. *Journal of Materials Science*, 41: 2.

Leksikon Cankarjeve založbe. 1976. Kemija. Ljubljana, Cankarjeva založba: str. 9–10 in 147.

Lithner D., Larsson Å, Dave G. 2011. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of the Total Environment*, 409: 3309–3324.

Liu X.-D., Sheng D.-K., Gao X.-M., Li T.-B., Yang Y.-M. 2013. UV-assisted surface modification of PET fiber for adhesion improvement. *Applied Surface Science*, 264: 61–69.

Mola M., Hallum M., Branton P. 2008. The characterisation and evaluation of activated carbon in a cigarette filter. *Adsorption*, 14: 335–341.

- Museum of Fine Arts Boston. Cellulose Acetate.
URL: http://cameo.mfa.org/wiki/Cellulose_acetate (pregledano 4. septembra 2013)
- Museum of Fine Arts Boston. Polyethylene terephthalate.
URL: http://cameo.mfa.org/wiki/Polyethylene_terephthalate (pregledano 4. septembra 2013)
- Palatinus A. 2008. Onesnaženost priobalnega zemljišča morja s trdnimi odpadki. Diplomsko delo. Nova Gorica, Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanosti o okolju.
- Pauly J. L., Mepani I. B., Lesses J. D., Cummings K. M., Streck R. J. 2002. Cigarettes with defective filters marketed for 40 years: what Philip Morris never told smokers. *Tobacco Control*, 11: 51–61.
- PlasticsEurope. 2010. What is PET?
URL: <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics/pet/what-is-pet.aspx> (pregledano 20. junija 2013)
- PlasticsEurope. 2012. Plastics – the Facts 2012: An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011. Brussels, PlasticsEurope: str. 8.
URL: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2012.aspx?FolID=2> (pregledano 20. julija 2013)
- Puls J., Wilson S. A., Höltner D. 2010. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. *Journal of Polymers and The Environment*, 19:152–165.
- 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.
- Rijavec T. 2000. Delovanje sončne svetlobe na vlakna: Absorpcija svetlobe, emisijski pojavi in svetlobna obstojnost. *Tekstilec*, 43: 86–102.
- 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.
- Sanchez-Prado L., Barro R., Garcia-Jares C., Llompert M., Lores M., Petrakis C., Kalogerakis N., Mantzavinos D., Psillakis E. 2008. Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15: 689–694.
- Scientific Committee on Consumer Products – SCCP. 2009. Opinion on Triclosan: COLIPA n° P32, European Commission: str. 5 – 9 in 120 -121.
- Scientific Committee on Consumer Safety – SCCS. 2010. Opinion on triclosan: Antimicrobial Resistance. European Commission: str. 6, 14 -15 in 18 -21.
- Sherman Hsu C.-P. 1997. Infrared Spectroscopy: Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Settle F. (ed.). New Jersey, Prentice Hall PTR: str. 249, 251–253, 260.

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.

Slovenski tehniški slovar A–B. 2007. 2. izdaja. Ljubljana, Založba ZRC: str. 21.

Svete J. 1999. Preparativna organska kemija. Ljubljana, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: str. 51.

Šprajcar M., Horvat P., Kržan A. 2012. Biopolimeri in bioplastika: Plastika skladna z naravo: Informacijsko – izobraževalno gradivo za profesorje in laborante kemije na osnovnih in srednjih šolah. Ljubljana, Kemijski inštitut: str. 4.

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.

The International Bureau For The Standardization Of Man-Made Fibers-BISFA. 2009. Terminology of man-made fibres. 2nd Edition. Brussels, BISFA 2009: str. 32.

The University of Adelaide. 1995. Electron Capture Detector (ECD).

URL: <http://www.chemistry.adelaide.edu.au/external/soc-rel/content/ecd.htm>
(pregledano 10. junija 2013)

United States Environmental Protection Agency (US EPA). 2008. Dietary Exposure and Risk from Food and Drinking Water. Reregistration Eligibility Decision for Triclosan: List B, EPA Office of Prevention, Pesticides And Toxic Substances: str. 16.

Uredba Evropskega parlamenta in Sveta o kozmetičnih izdelkih. Uradni list Evropske unije, št. 1223/2009: 1.

Vékey K., Telekes A., Vertes A. 2008. Medical applications of mass spectrometry. 1st Edition. Amsterdam, Elsevier: str. 46, 96 in 72–73.

Venkatachalam S., Nayak S.G., Labde J. V., Gharal P. R., Rao K., Kelkar A. K. 2012. Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate): Polyester. Saleh H. M. (ed.). *InTech*: str. 75–98.

Wang L.-O., Falany C. N., James M. O. 2004. Triclosan as a substrate and inhibitor of 3'-phosphoadenosine 5'- phosphosulfate sulfotransferase and UDP-glucuronosyl transferase in human liver fractions. *Drug Metabolism and Disposition*, 32: 1162–1169.

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.

Williams R. S. 2002. Care of Plastics: Malignant plastics. *WAAC Newsletter*, 1, 24.
URL: <http://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn24/wn24-1/wn24-102.html>
(pregledano 26. avgusta 2013)

Windler L., Height M., Nowack B. 2013. Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications. *Environment International*, 53: 62-73.

Wu J.-L., Lam N. G., Martens D., Kettrup A., Cai Z. 2007. Triclosan determination in water related to wastewater treatment. *Talanta*, 72: 1650–1654.