

Anette Synnøve Groven og Ingrid Alver
Hovsbakken

Mikroplastfibre i det marine miljø: Nedbrytning og utslipp av additiver som følge av UV-eksponering.

Microplastic Fibers in The Marine Environment:
Degradation and Emission of Additives As a
Result of UV Exposure.

Bacheloroppgave i Kjemiingeniør

Veileder: Lene Østby

Juni 2020

Anette Synnøve Groven og Ingrid Alver Hovsbakken

Mikroplastfibre i det marine miljø: Nedbrytning og utslipp av additiver som følge av UV-eksponering.

Microplastic Fibers in The Marine Environment:
Degradation and Emission of Additives As a Result of
UV Exposure.

Bacheloroppgave i Kjemiingeniør
Veileder: Lene Østby
Juni 2020

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Fakultet for naturvitenskap
Institutt for materialteknologi



***Mikroplastfibre i det marine miljø: Nedbrytning og utslipp av
additiver som følge av UV-eksponering.***

***Microplastic Fibers in The Marine Environment: Degradation and
Emission of Additives As a Result of UV Exposure.***

Bacheloroppgave

Forfattere: Anette Synnøve Groven og Ingrid Alver Hovsbakken

Prosjektnummer: IMA-B-06-2020

Innleveringsdato: 04.06.2020

Gradering: Åpen

Intern veileder: Lene Østby (NTNU)

Oppdragsgiver: SINTEF Ocean, Trondheim

Eksterne veiledere: Lisbet Sørensen og Andy Booth (SINTEF Ocean)

Anette S. Groven

Anette Synnøve Groven

Ingrid A. Hovsbakken

Ingrid Alver Hovsbakken



Institutt for materialteknologi

FORORD

Denne bacheloroppgaven er den avsluttende oppgaven for vårt 3-årige kjemiingeniør-studie på NTNU. Arbeidet i denne oppgaven har vært en del av et større prosjekt drevet av SINTEF Ocean.

Laboratoriarbeid har blitt gjennomført både hos NTNU og SINTEF Ocean i Trondheim. Vi vil takke våre veiledere; Lene Østby hos NTNU, og Lisbet Sørensen og Andy Booth hos SINTEF. Vi takker for god veiledning og gode tilbakemeldinger underveis i arbeidet.

Vi har vært så heldige å få samarbeide med SINTEF i forbindelse med bacheloren, og vi kunne ikke ha bedt om en bedre oppgave. Vi har fått god hjelp og opplæring på laboratoriet, samtidig som vi har fått jobbet selvstendig og følt at de ansatte har gitt oss tillit. Vi vil takke Marianne Aune Molid og Lisbet Støen hos SINTEF for opplæring i prosedyrene og veiledning på laboratoriet. Vi vil takke Andrey Kosinskiy hos NTNU for opplæring i bruk av SEM.

På grunn av corona-situasjonen fikk vi ikke gjennomført alt laboratoriarbeidet selv, som planlagt. Vi vil dermed gi en stor takk til Yingda Yu hos NTNU for all hjelp med SEM-analyser. Det som bare skulle være hjelp med opplæring ble etter hvert til å gjøre analysene for oss.

Til slutt vil vi takke familie, venner, og ikke minst hverandre for å ha gitt motivasjon til å komme gjennom en periode med hjemmekontor, usikkerhet og nye utfordringer. Vi har fått erfaringer som vil være svært nyttige å ha med seg inn i eventuelle videre studier og arbeidslivet.

SAMMENDRAG

De siste 50 årene har interessen for forskningen på mikroplast økt kraftig. Mengden mikroplast i havene øker stadig i takt med økt forbruk av plastprodukter. Et opphav til forurensing av mikroplast i havene er produksjon og bruk av syntetiske tekstiler. Det er viktig å opparbeide kunnskap om hvordan denne plasten påvirker miljøet, og hvordan miljøet påvirker den tilbake. Dette prosjektet er en del av SINTEFs forskningsarbeid i prosjektet «Arctic Fibre», som undersøker nettopp dette.

Hensikten med dette prosjektet er å undersøke hvordan UV-stråling fra sollys bidrar til degraderingen av mikrofibere av polyester (PES), polyamid (PA) og semi-syntetisk ull i sjøvann. Det blir sett på både synlig degradering i form av endring på fiberoverflaten, og ikke-synlig degradering i form av utslipp av degraderingsprodukter og tilsetningsstoffer.

Fibre av PES, PA og ull ble kuttet til mikrofiberstørrelser og plassert i sjøvann i et UV-eksponeringskammer. Vannprøver og fiberprøver ble tatt ut etter 14, 28 og 56 dager. Fibre ble undersøkt med et elektronmikroskop (SEM, "Scanning Electron Microscope") for å se på fysiske endringer på fibrenes overflate. Resultatene ble sammenlignet med kontrollprøver som ikke var UV-eksponerte. Vannprøver ble ekstrahert og analysert med gaskromatografi koblet til massespektrometri (GC-MS) for å identifisere utslipp av både degraderingsprodukter og tilsetningsstoffer fra fibrene ut i sjøvannet.

SEM-analyser viste poredannelse på overflaten av PES- og PA-fibre, mens ullfibrene viste nedslitt ytre skjellstruktur og tendens til fragmentering. Fra GC-MS-analysen ble det detektert en rekke sannsynlige degraderingsprodukter og tilsetningsstoffer fra fibrene. Fra PES ble det blant annet funnet benzosyre og flere lignende forbindelser som mulige degraderingsprodukter, og tilsetningsstoffet ftalid, et lakton som brukes som anti-oksidant. Fra PA ble kaprolaktam identifisert, som er startproduktet i produksjonen av PA, samt aluminiumsforbindelser som er mulige tilsetningsstoffer. Ekstrakter fra ull-fibrene viste et innhold av flere svovelforbindelser som kan komme fra nedbryting av ullfibrenes aminosyre cystein. I tillegg ble det funnet kaprolaktam og benzosyre, som kan komme av at ullfibrene er overflatebehandlet med et blandet polymerlag av PA og PES. Tilsetningsstoffet benzofenon, som er et UV-stabiliserende tilsetningsstoff, ble identifisert i ekstrakter fra alle fibertypene.

Dette prosjektet kom frem til at UV-stråling fører til degradering av mikroplastfibre. SEM-analyser viste degraderingstegn på fiberoverflaten, mens GC-MS-analyser viste utslipp av degraderingsprodukter og tilsetningsstoffer fra fibrene ut i sjøvannet.

Abstract

Research on microplastics has largely increased in the last 50 years. The amount of microplastic in the oceans is increasing continuously along with increased consumption of plastic products. An origin of contamination of microplastics in the oceans is production and use of synthetic textiles. It is important to acquire knowledge about how the plastic affects the environment, and how the environment affects it back. This project is a part of SINTEF's scientific research in the project "Artic Fibre" that investigate these effects.

The purpose of this project is to examine how UV radiation from sunlight contributes to the degradation of micro fibres of polyester (PES), polyamide (PA) and semi-synthetic wool in seawater. The project looks at visible degradation in the form of changes on the surface of the fibres, as well as the emission of degradation products and additives from the fibres into the seawater.

Fibres of PES, PA and wool were cut into micro fibre sizes and placed in a UV-chamber. Water samples and fibre samples were collected after 14, 28 and 56 days. Fibres were examined using a Scanning Electron Microscope (SEM) to look for changes on the fibre surface. The results were compared to control samples which were not exposed to UV-radiation. Water samples were extracted and analysed with a non-target GC-MS approach to identify degradation products and additives emitted from the fibres into the seawater.

SEM analysis revealed the formation of pores on the surface of PES and PA, while wool fibres showed a more "worn out" structure of its outer cuticle and increased tendency of fragmentation. From the GC-MS-analysis, several compounds were identified as degradation products and likely additives from the fibres. Extracts from PES contained benzoic acid and some derivatives as likely degradation products, along with the additive phthalide, which is a lactone with antioxidative properties. Extracts from PA contained caprolactam, which is the precursor in the production of PA, along with aluminium compounds found to be likely additives. Wool extracts contained several sulphur compounds, which are believed to derive from the amino acid cysteine, which wool is made up of. Wool extracts also contained caprolactam and benzoic acid, which led to the belief that the wool fibres are covered with a polymer blend of PA and PES. Benzophenone was identified in extracts from all the different fibres, which is a common UV-stabilizing additive.

This project concluded that UV-radiation leads to degradation of microplastic fibres. The SEM-analysis showed signs of degradation on the fibre surface, while the GC-MS-analysis showed emission of degradation products and additives from the fibres to the seawater.

INNHALDSFORTEGNELSE

Forord	i
Sammendrag	ii
Figur-liste	vii
Tabell-liste	x
1. Innledning	1
2. Teori	2
2.1. Mikroplast, mikrofibres og mikroplastfibre.....	2
2.1.1. Polyester	3
2.1.2. Polyamid.....	4
2.1.3. Ull.....	4
2.2. Degradering av plast i miljøet	6
2.2.1. Fotoinitiert oksidativ degradering	6
2.2.2. Hydrolyse	8
2.2.3. Biodegradering	8
2.2.4. Termisk degradering	9
2.2.5. Mekanisk nedbrytning.....	9
2.3. Tilsetningsstoffer i plast-produkter	10
2.3.1. Myknere	10
2.3.2. Antioksidanter	11
2.3.3. UV-stabilisatorer	13
2.4. Beskrivelse av metoder	15
2.4.1. Prøveanalysering med elektronmikroskop	15
2.4.2. Prøvepreparering med Sputter Coater	16
2.4.3. Ekstraksjon	16
2.4.4. Gasskromatografi og massespektrometri	17
2.4.5. Internstandardmetoden	19
2.5. Relevant statistikk og formler	20

2.5.1.Tykkelse på gull-belegg	20
2.5.2.UV-eksponering i kammer sammenlignet med naturen.....	20
2.5.3.Standardavvik.....	21
2.5.4.Deteksjongrense.....	21
3.Materialer og metoder.....	22
3.1.Prøvepreparering og UV-eksponering	22
3.2.SEM-analyser av fiber.....	24
3.3.Ekstraksjon og oppkonsentrering av sjøvannsprøver.....	26
3.4.Analyse med GC-MS	29
3.5.Databehandling og prøveutvalg	29
4.Resultat og diskusjon	31
4.1.Generelle observasjoner	31
4.1.1.Observasjoner av fibre	31
4.1.2.Observasjoner under ekstraksjon og utfordringer ved oppkonsentrering	32
4.2.Bilder fra SEM-analyse.....	33
4.2.1.SEM-bilder av polyester (PES).....	34
4.2.2.SEM-bilder av polyamid (PA)	36
4.2.3.SEM-bilder av ull.....	38
4.2.4.Poredannelse på fibre observert fra SEM-bilder.....	41
4.2.5.Utfordringer med SEM-analyse	42
4.3.Analyse og fremstilling av GC-MS-resultater	43
4.3.1.Grafisk fremstilling av GC-MS-resultater av polyester (PES)	45
4.3.2.Grafisk fremstilling av GC-MS-resultater av polyamid (PA).....	48
4.3.3.Grafisk fremstilling av GC-MS-resultater av ull	51
4.4.Resultater fra SEM og GC-MS sett i sammenheng.....	54
4.5.Anbefalinger for videre arbeid	55
Konklusjon.....	56
Referanseliste.....	58

Vedlegg	63
Vedlegg 1: Relevante beregninger	64
Vedlegg 2: Semikvantifiserte data	65
Vedlegg 3: Sammenligning av massespekter	71
Vedlegg 4: Matchtabeller og konsentrasjonstabeller med kumulative verdier for hver fibertype	75
Vedlegg 5: Vedlagte grafer med kumulative konsentrasjoner for PES og ull.	90
Vedlegg 6: Risikovurderingsskjema for SEM, ekstraksjon av sjøvannsprøver og GC-MS.	94
Vedlegg 7: Populærvitenskapelig artikkel	98
Vedlegg 8: Poster fra SINTEFs forskningsprosjekt «Arctic Fibre», presentert på konferansen SETAC SciCon, 3.-7. mai 2020	100

FIGUR-LISTE

Figur 1: Molekylær struktur av polyetylen-tereftalat [12].	3
Figur 2: Molekylær struktur av tereftalsyre [12].	3
Figur 3: Molekylær struktur av etylenglykol [12].	3
Figur 4: Molekylær struktur av kaprolaktam [16].	4
Figur 5: Molekylær struktur av PA 6 [17].	4
Figur 6: Skisse av ullfibres struktur, faksimile fra [19].	5
Figur 7: Mekanisme for oksidativ degradering [28].	7
Figur 8: Generell struktur av ftalat [27].	10
Figur 9: Struktur til bisfenol A [37].	11
Figur 10: Struktur til forskjellige laktoner [38].	12
Figur 11: Struktur til piperidin [39].	12
Figur 12: Mekanismer for absorpsjon og emisjon av stråling [26b].	13
Figur 13: Struktur til benzotriazol [60].	14
Figur 14: Struktur til benzofenon [61].	14
Figur 15: Oversikt over fotoinitiert oksidativ degradering og virkning av ulike tilsetningsstoffer [41].	14
Figur 16: Skjematikken av et SEM-instrument [43].	15
Figur 17: Forenklet fremgangsmåte for ekstraksjon [46].	16
Figur 18: Skisse av komponentene i en gaskromatograf [47].	18
Figur 19: Oppsett for støping av fibre [4].	22
Figur 20: Oppsett for oppkonsentrering av ekstrakt.	28
Figur 21: PES-fibre ved 14d (venstre), 28d (midten) og 56d (høyre).	31
Figur 22: PA-fibre ved 14d (venstre), 28d (midten) og 56d (høyre).	31
Figur 23: Ull-fibre ved 14d (venstre), 28d (midten) og 56d (høyre).	31
Figur 24: Ull-fibre ved 56d. Fra venstre: nonUV, UV1, UV2, UV3. Ser at UV-eksponerte ull-fibre er blitt gul i fargen.	32
Figur 25: Bilde av emulsjon ved ekstraksjon av sjøvannsprøver. Til venster: replika (UV1) uten emulsjon. Til høyre: replika (UV2) med emulsjon.	32
Figur 26: Bildeserie fra SEM-analyse av PES fra 0 dager til 56 dager UV-eksponering, og 56 dager uten UV-eksponering (nonUV).	35

Figur 27: Bildeserie fra SEM-analyse av PA fra 0 dager til 56 dager UV-eksponering, og 56 dager uten UV-eksponering (nonUV).	37
Figur 28: Bildeserie fra SEM-analyse av ull fra 0 dager (ubehandlet og behandlet ull) til 56 dager med UV-eksponering (behandlet ull), og 56 dager uten UV-eksponering (nonUV, behandlet ull).....	39
Figur 29: Ull (14d), tatt med Jeol SEM.	40
Figur 30: Ull (56d). Bilde tatt med Jeol SEM, viser fragmentering av fibre.....	40
Figur 31: SEM-bilde av PA etter 14 dager UV-eksponering med 10 000x forstørrelse.....	41
Figur 32: Kumulativ, relativ konsentrasjon av benzosyre i sjøvann under eksponering av PES	45
Figur 33: Kumulativ, relativ konsentrasjon av vinylbenzoat i sjøvann under eksponering av PES.	45
Figur 34: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 4-etyl-benzosyre i sjøvann under eksponering av PES...	45
Figur 35: Kumulativ, relativ konsentrasjon av tereftalsyre i sjøvann under eksponering av PES.....	45
Figur 36: Kumulativ, relativ konsentrasjon av ftalid i sjøvann under eksponering av PES.	46
Figur 37: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 3,3-dimetyl-1(3H)-isobenzofuranon i sjøvann under eksponering av PES.	46
Figur 38: Kumulativ, relativ konsentrasjon av kaprolaktam i sjøvann under eksponering av PA.	48
Figur 39: Kumulativ, relativ konsentrasjon av N-pentyl-isobutyramid i sjøvann under eksponering av PA.	48
Figur 40: Kumulativ, relativ konsentrasjon av N-heksyl-akrylamid i sjøvann under eksponering av PA.	48
Figur 41: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 1,8-diazasyklotetradecan-2,7-dion i sjøvann under eksponering av PA.	48
Figur 42: Kumulativ, relativ konsentrasjon av trimetylaluminium i sjøvann under eksponering av PA.	49
Figur 43: Kumulativ, relativ konsentrasjon av trietylaluminium i sjøvann under eksponering av PA. ...	49
Figur 44: Kumulativ, relativ konsentrasjon av kaprolaktam i sjøvann under eksponering av ull.	51
Figur 45: Kumulativ, relativ konsentrasjon av benzosyre i sjøvann under eksponering av ull.	51
Figur 46: Kumulativ, relativ konsentrasjon av heksatian i sjøvann under eksponering av ull.	51
Figur 47: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 1,2,4,5-tetratian i sjøvann under eksponering av ull.....	51
Figur 48: Kumulativ, relativ konsentrasjon av benzofenon fra ekstrakter av alle fibertyper, med deteksjonsgrense (LOD), og lab-blankprøver.....	53
Figur 49: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 4-acetyl-benzosyre i sjøvann under eksponering av PES.	90

Figur 50: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 2-formyloksy-1-fenyl-etanon i sjøvann under eksponering av PES.....	90
Figur 51: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 1,2-etandion-monobenzoat i sjøvann under eksponering av PES.....	91
Figur 52: Graf for konsentrasjon av tereftalsyre, isobutyl-metyl-ester i sjøvann under eksponering av PES.....	91
Figur 53: Kumulativ, relativ konsentrasjon av heksatiepan i sjøvann under eksponering av ull.	92
Figur 54: Kumulativ, relativ konsentrasjon av lentionin i sjøvann under eksponering av ull.	92
Figur 55: Kumulativ, relativ konsentrasjon av syklisk oktaatomisk svovel i sjøvann under eksponering av ull.....	93
Figur 56: Kartlegging av risikofylt aktivitet for Sputter Coater og SEM.	94
Figur 57: Risikovurderingsskjema for Sputter Coater og SEM.....	95
Figur 58: Risikovurderingsskjema for ekstraksjon av sjøvannsprøver.....	96
Figur 59: Risikovurderingsskjema for GC-MS.	97

TABELL-LISTE

Tabell 1: Oversikt over totalt antall sjøvannsprøver (vann(V)) og totalt antall fiberprøver (fibrer(F)) etter alle prøveuttak.....	23
Tabell 2: Oversikt over antall og hvilke prøver som ble analyser med tabletop instrumentet (TEG) og Zeiss Field Emission SEM (FEG).....	25
Tabell 3: Innhold av standarder benyttet i analysen	27
Tabell 4: Semikvantifiserte data for relative konsentrasjon til stoffer funnet i PES-ekstrakter av databehandling	65
Tabell 5: Semikvantifiserte data for relative konsentrasjoner til stoffer funnet i PA-ekstrakter fra databehandling	67
Tabell 6: Semikvantifiserte data for relative konsentrasjoner til stoffer funnet i ull-ekstrakter fra databehandling.....	69
Tabell 7: Sammenligning av massespekter fra analyse og referansespekter fra NIST17 for et utvalg av forbindelser.	71
Tabell 8: Matchtabell for stoffer funnet i sjøvannprøvene av polyester (PES), samt kontrollprøver og lab-blanker.	75
Tabell 9: Konsentrasjonstabell for de samme stoffene som i Tabell 8 (PES) med gjennomsnittlige relative konsentrasjoner og tilhørende standardavvik.....	78
Tabell 10: Matchtabell for stoffer funnet i sjøvannprøvene av polyamid (PA), samt kontrollprøver og lab-blanker.	81
Tabell 11: Konsentrasjonstabell for de samme stoffene som i Tabell 10 (PA) med gjennomsnittlige relative konsentrasjoner og tilhørende standardavvik.....	84
Tabell 12: Matchtabell for stoffer funnet i sjøvannprøvene av ull (behandlet), samt kontrollprøver og lab-blanker.	86
Tabell 13: Konsentrasjonstabell for de samme stoffene som i Tabell 12 (ull behandlet) med gjennomsnittlige relative konsentrasjoner og tilhørende standardavvik.....	88

1. INNLEDNING

Plastforurensing er et tema som har fanget forskeres oppmerksomhet i flere tiår. Det økende forbruket av plastprodukter fører også til økende avfallsmengde rundt om i verden. En rapport fra 2017 fant at nesten 80 % av alt plastavfall akkumuleres i naturen og kun 9 % resirkuleres [1]. Plastforurensing har også i nyere tid fått mer oppmerksomhet i media, og de siste årene har det oppstått et økt press på å minke plastforbruk i det globale samfunnet.

Plastavfall havner i marint miljø og brytes etter hvert ned til mindre partikler. Plasten kan også bli tatt opp av organismer og forstyrre deres utvikling. En type plastavfall man ønsker å forske mer på, er mikroplast. Et opphav til mikroplast i miljøet er tap av fibre fra syntetiske tekstiler. Allerede på 70-tallet begynte forskere å finne syntetiske mikrofibre i filtrat fra sjøvann, og siden har interessen for fagfeltet økt kraftig [2]. En studie fra 2017 anslo at mengden mikrofibre i det norske, marine miljøet vil øke med 64 % de neste 10 årene [3]. Det er fortsatt mye usikkerhet knyttet til hvordan mikrofibre påvirker marine organismer og miljøet.

SINTEF Ocean driver et treårig prosjekt kalt «*The effect of degradation and biofilm formation on the fate and ingestion of microplastic fibres in the Arctic (Arctic Fibre)*». Målet med prosjektet er å se på hvordan degradering av mikrofibre skjer i marint miljø ved eksponering av sollys, og hvordan dette påvirker levetiden til fibrene, samt effektene på miljøet rundt. Man undersøker også hvordan denne degraderingen påvirkes av mikroorganismer, og hvordan fibrene påvirker større organismer i miljøet. Prosjektet tar for seg fagområdene kjemi og biologi, og har som mål å skape en større forståelse for hvordan mikroplast påvirker det marine miljøet. En tidligere studie har vist at polyester (PES), polyamid (PA, nylon) gjennomgikk store endringer i overflatestruktur og fragmenterte betydelig ved eksponering for sollys over lengre tid (i 5 og 9 måneder) [4]. Ved analyse av fibrene ble funnet flere UV-stabiliserende forbindelser, som bisfenoler og benzofenoner.

Dette prosjektet bygger videre på den forrige studien. I dette prosjektet blir det undersøkt hvordan UV-stråling bryter ned mikroplastfibre i marint miljø ved kortere eksponering (opp til 2 måneder). I tillegg til å studere PES og PA, inkluderes ullfiber som en referanse. I prosjektet ble tekstiler av PES, PA og ull undersøkt ved å ha blitt kuttet til mikrofiber-størrelser og plassert i sjøvann i UV-kammer over to, fire og åtte ukers perioder. Fibrene er blitt analysert med elektronmikroskop (SEM) for å se på endringer i fibrenes overflatestruktur. Sjøvannet som fibrene har ligget i er blitt ekstrahert og analysert ved hjelp av gasskromatografi koblet med et massespektrometer, for å undersøke hvilke forbindelser som lekker ut av fibrene av degraderingsprodukter og tilsetningsstoffer.

2. TEORI

2.1. MIKROPLAST, MIKROFIBRE OG MIKROPLASTFIBRE

Mikroplast er betegnelsen på små plastfragmenter som ofte dannes ved nedbrytning av større plastprodukter. Begrepet mikroplast er et vidt begrep, og det finnes ingen konkret definisjon når det kommer til størrelse. Forskere ved Den Internasjonale Sjøfartsorganisasjonen (IMO) har for eksempel klassifisert mikroplast som plastpartikler med en størrelse fra 1 nm til 5 mm [5].

Mikroplastfibre er en type mikroplast man ofte finner i prøver tatt fra marine miljø. Disse mikroplastfibre kommer i hovedsak fra syntetiske tekstiler av polyester (PES) og polyamid (PA, også kjent som nylon). På verdensbasis står syntetiske fibre for omtrent 60% av produksjonen av fiber til tekstiler, hvor PES og PA er de dominerende fibertypene [6] [7]. Etersom produksjon og bruk av syntetiske tekstiler fortsetter å øke vil dette uunngåelig resultere i økende utslipp og forurensning av mikroplastfibre. Noen mikroplastfibre kommer også fra nedbrytning av større plast-produkter. Mikrofibre fra naturlige tekstiler som ull er også funnet i prøver fra marint miljø [6]. Det er disse tre mikrofibertypene (PES, PA og ull) som undersøkes i dette prosjektet.

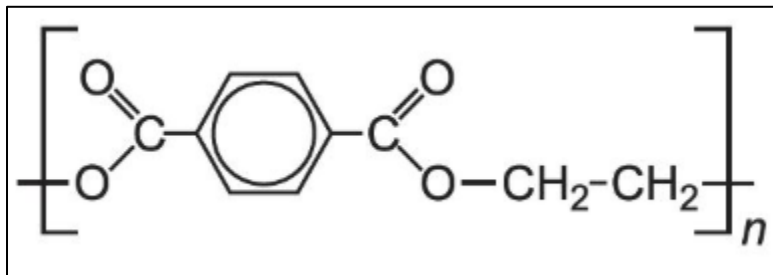
Forskning har vist at vaskevannet fra en gjennomsnittlig klesvask på 6 kilo kan inneholde over 700 000 mikrofibre avgitt fra klærne [8]. Disse mikrofibrene kan etter hvert havne i sjøen, selv etter å ha vært gjennom vannrenseanlegg. En rapport fra 2016 viser at mikrofibre er identifisert i slam fra vannrenseanlegg, og sier at anleggene er en kilde til forurensning av mikroplast og mikrofibre til miljøet [9].

Utslipet av mikroplastfibre kan gi konsekvenser for det marine dyrelivet, for eksempel ved at organismer konsumerer plastpartikler istedenfor sitt nødvendige næringsinntak. Plastpartiklene kan stoppe opp i fordøyelsessystemet til organismene, eller passere gjennom. I begge tilfellene kan organismene ta opp giftige stoffer fra platen. Disse giftige stoffene kan da føres videre oppover matkjeden, og ende i menneskekroppen [9]. Det er fortsatt lite kunnskap om nøyaktig hvor store konsekvenser mikroplast har for dyrelivet i det marine miljø [10]. De fleste publiserte studiene ser i tillegg bare på effektene av sfæriske mikroplastpartikler, noe som potensielt kan ha andre effekter på miljøet enn mikrofibre [6].

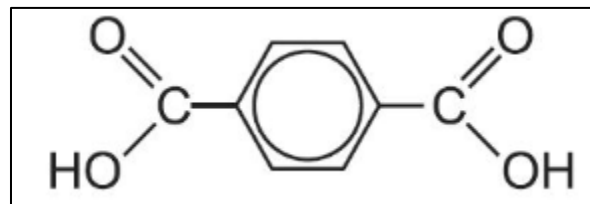
2.1.1. POLYESTER

Begrepet polyester (PES) blir brukt for polymere som inneholder en eller flere ester-grupper. PES-fibre fremstår ved å kombinere alkohol-molekyler med karboksylsyrer til lange kjeder, og etter hvert tykkere fibre. Disse polymerfibre kan bli vevd sammen for å lage stoffer og tekstiler. PES er et svært populært tekstilvalg for produksjon av klær, ettersom det er billig å lage og er svært holdbart sammenlignet med naturlige fiber [11].

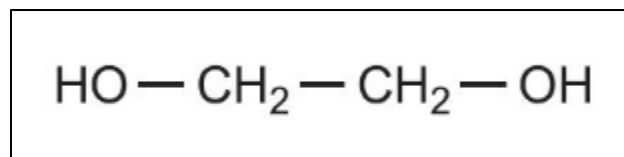
I dette prosjektet er det benyttet en polyestertype som nærmere bestemt kalles polyetylen tereftalat (PET). Strukturen til PET er vist i Figur 1. PET fremstår spesifikt ved en kondensasjonsreaksjon mellom tereftalsyre (bensen-1,4-dikarboksylsyre) og etylenglykol (etan-1,2-diol), se Figur 2 og Figur 3 for strukturer [12].



Figur 1: Molekylær struktur av polyetylen-tereftalat [12].



Figur 2: Molekylær struktur av tereftalsyre [12].



Figur 3: Molekylær struktur av etylenglykol [12].

2.1.2. POLYAMID

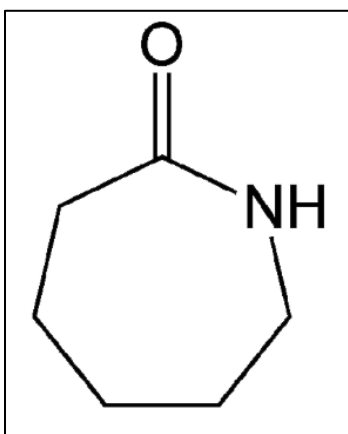
Polyamid (PA), også kjent som nylon, var den første kommersielle syntetiske tekstilpolymeren til å bli utviklet, og ble introdusert for verdensmarkedet i 1938 [13]. Nylon ble umiddelbart svært populært innen tekstilindustrien ettersom stoffet er slitesterkt, vanntett og veier lite i forhold til naturlige fibre [14].

Nylon 6 og nylon 66 er de mest produserte polyamidene [15]. De er flittig brukt i alt fra klær, tau og tepper til utallige tekniske tekstilapplikasjoner. I dette prosjektet er det benyttet nylon 6. Denne nylontypen er produsert fra ring-åpning og polymerisering av et kjemisk mellomprodukt som kalles kaprolaktam [16]. Strukturen til kaprolaktam er gitt i Figur 4, og strukturen til nylon 6 er gitt i

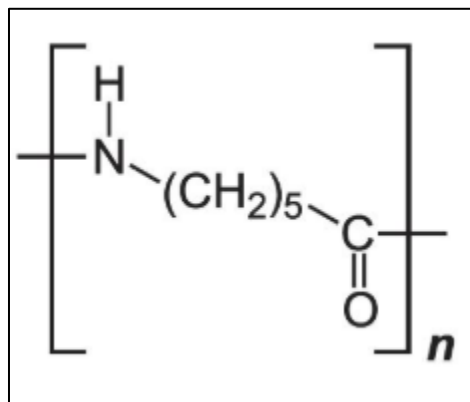
Figur

5: Molekylær struktur av PA 6.

Figur 5.



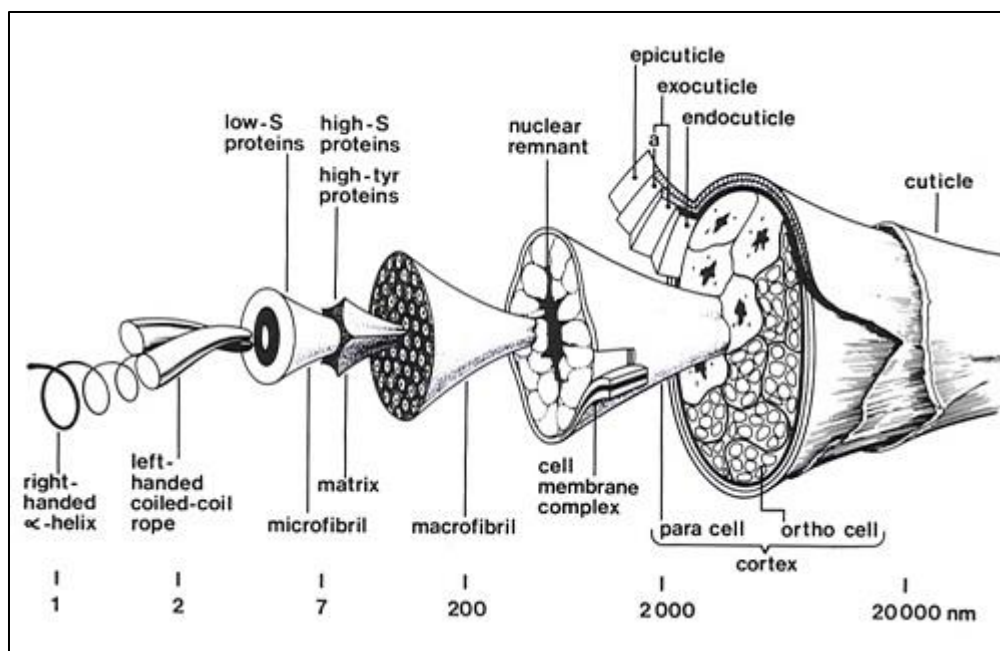
Figur 4: Molekylær struktur av kaprolaktam [16].



Figur 5: Molekylær struktur av PA 6 [17].

2.1.3. ULL

I motsetning til PES og PA, er ull en naturlig fiber bestående av døde celler. Ullfibre har en mer komplisert struktur sammenlignet med de andre fibrene i dette prosjektet, som vist i Figur 6. Uten å gå dypt i strukturelle detaljer består ullfibrene i hovedsak av en kjerne innkapslet av et ytre skall. Kjernen er satt sammen i irregulære konformasjoner av proteinet keratin, mer bestemt α -keratin. α -Keratin er et proteinmolekyl i en α -helix konfigurasjon. Til sammenligning består silke og fjær av β -sheet konfigurasjoner [18].



Figur 6: Skisse av ullfibres struktur, faksimile fra [19].

Ullfibre består av grunnstoffene karbon, hydrogen, oksygen, nitrogen og svovel. Med unntak av svovel, er dette er vanlige komponenter for proteiner. Svovelet kommer hovedsakelig fra aminosyren cystein som er en byggestein i keratin, hvor svovelet danner disulfid-bindinger, noe som er det viktigste tverrbindings-elementet i ull [18]. I tillegg til proteiner inneholder ullfibre lipider, både på innsiden og utsiden av det ytre skallet. Lipidene på utsiden fungerer som et beskyttende fettlag for fibret, men blir ofte fjernet før tekstilbruk for å fjerne urenheter og gjøre ulla mer mottakelig for farging [18].

Som nevnt tidligere går 60% av verdens fiberproduksjon til produksjon av tekstiler av syntetiske fibre, og de resterende prosentene er 25% ikke-syntetiske (for eksempel ull og silke) og 15% semi-syntetiske fibre [7]. Ullfibre vil falle under de to sistnevnte kategoriene. I dette prosjektet blir semi-syntetiske ullfibre analysert, da ull-tekstiler man får kjøpt i butikk ofte er behandlet med en såkalt «superwash»-behandling for å gjøre den mer motstandsdyktig og forbrukervennlig [20]. For eksempel skriver tekstilprodusenten Devold på sin nettside at deres ull går gjennom en kjemisk behandling hvor skjellstrukturen til ullfibrene brytes ned og hvor det blir pålagt en flytende polymer-hinne for at tekstilet skal bli mer motstandsdyktig mot vask [21]. Det er derimot vanskelig å finne detaljert informasjon om denne behandlingsmetoden, og hvilke polymere som benyttes.

2.2. DEGRADERING AV PLAST I MILJØET

Plast i det marine miljø er eksponert for sollys, oksygen og fysiske påkjenninger, og vil følgelig brytes ned (degraderes) over tid. Dette er ugunstig for materialet i seg selv, da egenskaper som styrke, elastisitet og farge svekkes. I tillegg til at selve materialet svekkes, kan slik degradering ha effekt på miljøet som plasten befinner seg i. De fleste plastprodukter er tilsatt tilsetningsstoffer og kjemikalier som kan lekke ut til miljøet [22]. For å få kjennskap til hvilke potensielt skadelige miljøpåvirkninger dette medfører må det skaffes god forståelse for hele degraderingsprosessen og degraderingsproduktene som degraderingen vil resultere i.

De visuelle kjennetegnene for degradering av plast er endring i farge og oppsprekking i materialet. Oppsprekking vil si at det dannes små porer i formasjonen til polymeren som etter hvert resulterer i sprekker langs overflaten. Dette øker da overflatearealet og fører videre til sprøhet og fragmentering av plasten [22].

Degradering av polymere kan skje abiotisk og biotisk. Abiotisk betegnes om den ikke-levende delen av økosystemet, mens biotisk betegnes som det som er eller har vært levende [23] [24]. Generelt vil abiotisk degradering gå forut for biotisk. Abiotisk degradering av plasten initieres grunnet termiske og hydrolytiske påkjenninger, samt eksponering av sollys (UV-stråling) [25]. De viktigste faktorene for initiering av abiotisk degradering i marine miljø vil være tilstedeværelse av oksygen og sollys. Abiotisk degradering av plastavfall initiert av sollys vil være mindre effektiv i sjøen sammenlignet med på land [25]. Dette er fordi degraderingen hemmes av at det er relativt lavere temperaturer og lavere konsentrasjon av oksygen i marine forhold, og av at det blir mindre tilgang på sollys dersom plasten synker mot havbunnen [25].

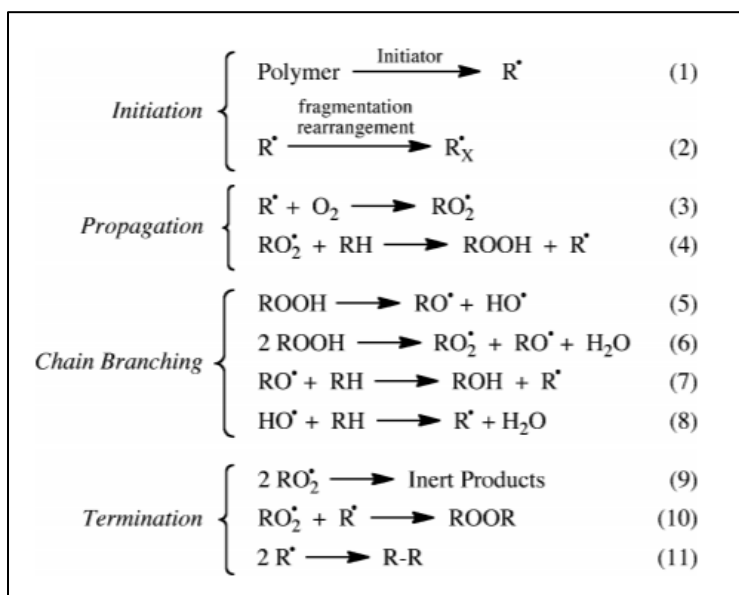
2.2.1. FOTOINITIERT OKSIDATIV DEGRADERING

Den viktigste abiotiske degraderingsprosessen blir sagt å være fotoinitiert oksidativ degradering [22]. Dette gjelder for polymere i aerobiske miljø, altså med oksygen til stede. At prosessen er fotoinitiert vil si at sollys (UV-stråler) trengs for å starte degraderingen. Polymere med en karbon-karbon-ryggrad og kromofore grupper, som PES og PA har, er utsatt for denne degraderingsprosessen [22]. En kromofor er et molekyl eller en del av et molekyl som kan absorbere i UV/synlig lys-området [26a].

I det initierende steget med sollys kan kjemiske bindinger (C-H-bindinger) på karbon-karbon-ryggraden til polymeren bli brutt opp av lysets energi. Dette resulterer i produksjon av frie radikaler (R^{\cdot}) [22]. Frie radikaler er atomer eller molekyler med uparede elektroner, noe som medfører at de er svært reaktive. Initieringsstadiet i degraderingen med sollys skjer også hvis polymeren inneholder umettede kromofore

grupper som absorberer lysets energi. Små mengder av eksterne urenheter eller strukturelle avvik inkorporert i polymerens makromolekylære struktur kan også bidra til denne initieringen til en viss grad [22].

Degraderingen forplantes videre ved oksidativ degradering. Oksidativ degradering skjer ved at de frie radikale gruppene, som ble dannet i initieringsstadiet, reagerer med videre og danner flere ulike frie radikaler. Disse radikale gruppene induserer oppbrytning eller kryssbinding av polymerkjeden, noe som, via kjedereaksjoner, igjen fører til en degradering av polymeren, og endring i molar masse og struktur [27]. Generelle mekanismer for oksidativ degradering er vist i Figur 7, hvor R^{\bullet} representerer en radikal gruppe [28].



Figur 7: Mekanisme for oksidativ degradering [28]

Ved slutfasen av denne degraderingsprosessen vil det skje radikale reaksjoner hvor to radikale grupper reagerer og danner et inert produkt. Olefiner, aldehyder og ketoner er forventede produkter av slike reaksjoner. Etter hvert som polymerens molare masse minker blir materialet svakt og utsatt for fragmentering som vil gi større overflater som er mottakelig for videre reaksjoner [22]. Dette kan til slutt føre til at polymeren blir fullstendig nedbrutt til sin monomer. En monomer blir definert som en enhet eller et molekyl som kan binde seg til like molekyler og danne en polymer [29].

Plastprodukter er sjeldent laget av rene polymere; som nevnt tidligere er de ofte tilsatt ulike tilsetningsstoffer som endrer og forbedrer plastens egenskaper. Stabiliserende tilsetningsstoffer vil fremme plastavfallets resistans mot degraderingsprosessen. Det er svært varierende hvor stor mengde stabiliserende stoffer som blir tilsatt, dermed vil degraderingsraten avhenge deretter [22]. Disse stoffene kan bidra til kjemiske forurensninger i det marine miljøet som følge av degradering av materialet.

I marint miljø er andre degraderingsprosesser flere størrelsesordener tregere til sammenligning med fotoinitiert oksidativ degradering [25]. Andre prosesser inkluderer hydrolyse, biodegradering og termisk degradering. I tillegg vil mekanisk nedbrytning bidra som en degraderingsprosess for plastavfall i det marine miljøet, da plasten utsettes for vær og vind.

2.2.2. HYDROLYSE

I en hydrolysereaksjon vil et molekyl ta opp vannmolekyler og spaltes opp i to mindre molekyler. Hydrolysereaksjoner kan spalte opp polymere til sin monomer. Vann (H_2O) kan alene forårsake hydrolyse av polymere, men dette vil gå tregt uten en katalysator til å øke reaksjonshastigheten. I sjøvann kan hydrolyser bli katalysert av at salt av en svak syre eller base er oppløst i vannet [30]. Generelt er det bare polymere med heteroatomer (eksempelvis nitrogen, oksygen og svovel) i ryggraden som vil gjennomgå hydrolyse, noe som inkluderer både PES og PA [22]. Hydrolyse er vanligvis ikke en signifikant degraderingsprosess for polymere i sjøvann, både på grunn av behovet for katalysator, men også ettersom denne prosessen er mer effektiv ved høyere temperaturer enn hva som er vanlig i marine miljø [25].

2.2.3. BIODEGRADERING

Biodegradering, eller biotisk degradering, går ut på at mikroorganismer som bakterier og sopp bryter ned polymeren. Biodegradering vil alltid skje i det marine miljø, men hastigheten på denne prosessen er flere størrelsesordener tregere enn fotoinitiert oksidativ degradering [25]. Biodegradering er begrenset av høy molar vekt og mangel på funksjonelle grupper på lange polymerkjeder. Dermed må disse polymerne bli brutt ned via abiotisk degradering til små fragmenter før biodegradering kan skje for fullt. Dette er årsaken til at abiotisk degradering generelt går forut for biotisk. Som følge av biodegradering vil polymeren bli konvertert til sin monomer [22]. Videre kan monomeren gå gjennom en mineraliseringsprosess. Dette betyr at alt organisk karbon i monomeren konverteres til CO_2 og blir inkorporert i marine biomasser [25]. I noen sammenhenger kan biodegradering være ønskelig, da polymeren blir brutt ned i stedet for å akkumuleres i miljøet [27].

2.2.4. TERMISK DEGRADERING

Termisk degradering av plast skjer generelt ved temperaturer opp mot plastens smeltepunkt. Både PES og PA har smeltepunkt på over 200 °C [31]. Denne degraderingsprosessen blir ofte benyttet i industrien til fremstilling av plastprodukter. Når det kommer til degradering av plastavfall under marine forhold, vil denne degraderingsprosessen spille en svært liten rolle sammenlignet med de andre degraderingsprosessene omtalt i dette prosjektet, ettersom temperaturer i marine miljø ikke blir så høye [3].

2.2.5. MEKANISK NEDBRYTNING

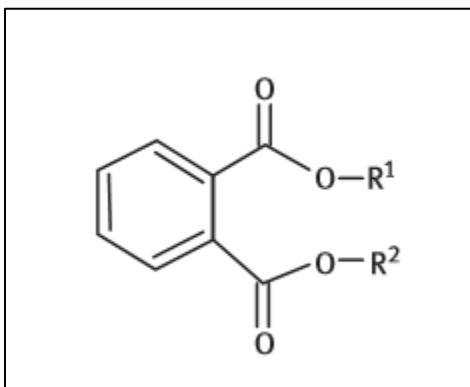
I det marine miljøet vil plastavfall uunngåelig bli utsatt for mekanisk stress, eller mekanisk nedbrytning, ettersom havet alltid er i bevegelse. Mekanisk nedbrytning vil si at platen blir fragmentert av eksterne krefter [32]. Vind, tidevann og bølger kan forårsake friksjon med luft, vann, sand, stein eller annet det kan støte på i sjøen [33]. Ved denne nedbrytningsprosessen blir ikke spesifikke kjemiske bindinger brutt, men fragmenteringen vil bidra til å gjøre materialet mer mottakelig for videre nedbrytning av andre degraderingsprosesser. Mekanisk nedbrytning vil ha innvirkning på den mekaniske stabiliteten og vekten/massen til plastavfallet. Ettersom mikroplastfibre har lav vekt og en fleksibel struktur vil denne nedbrytningsprosessen ikke ha like stor effekt på mikroplastfibre som den har på større plastavfall [3].

2.3. TILSETNINGSSSTOFFER I PLAST-PRODUKTER

Plastprodukter som produseres i dag, tilsettes en rekke kjemikalier for å gi ønskede egenskaper til plastens spesifikke bruksområder. I tillegg er det viktig at plastproduktene holder seg stabile over lengre tid, slik at man sparer ressurser. Tilsetningsstoffer som øker stabiliteten til plasten er blant annet antioksidanter og UV-stabilisatorer, som gjør plasten mer motstandsdyktig mot oksygen, sollys og mekanisk stress [27]. I tillegg finnes tilsetningsstoffer mot termisk degradering og biodegradering. Tilsetningsstoffer mot termisk degradering har mange av de samme egenskapene som antioksidanter og UV-stabilisatorer, da alle har som mål å hindre at bindinger i polymeren blir brutt og reagerer videre. Tilsetningsstoffer mot biodegradering vil ofte ha antibakterielle egenskaper, i tillegg er de ofte metallbaserte forbindelser, og kan være både organiske og uorganiske [27].

2.3.1. MYKNERE

Myknere er en gruppe tilsetningsstoffer som tilsettes plasten for å øke dens bevegelighet og minske viskositeten. Forskjellige typer ftalater er kjent for å være gode myknere, og bruken av dem er svært utbredt [27]. Ftalater blir også ansett som vanlig laboratorieforurensning i miljø-laboratorier, da det er brukt som myknere i en rekke laborieutstyr [34]. Dette kan gjøre det vanskelig å kvantifisere innholdet av ftalater i miljø-prøver. Den generelle strukturen til ftalat er gitt i Figur 8, hvor R^1 og R^2 representerer variable sidegrupper i strukturen.

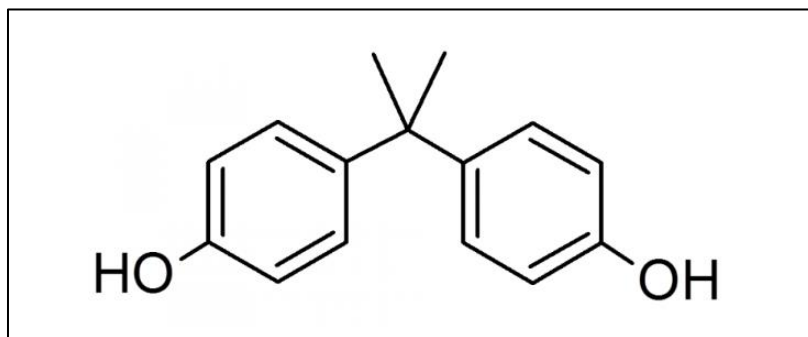


Figur 8: Generell struktur av ftalat [27]

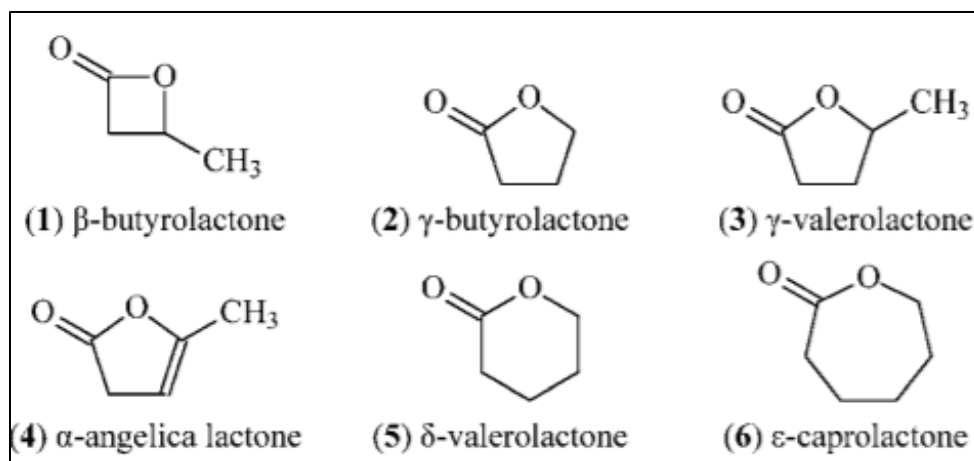
2.3.2. ANTIOKSIDANTER

Antioksidanter fungerer på den måten at de hindrer reaksjon mellom reaktive oksygenatomer og karbonatomer i polymerkjeden, og dermed dannelsen av frie radikale [27]. Antioksidanter består ofte av reduserende molekyler som lett oksideres selv, og dermed beskytter andre molekyler (her: polymeren) mot oksidasjon.

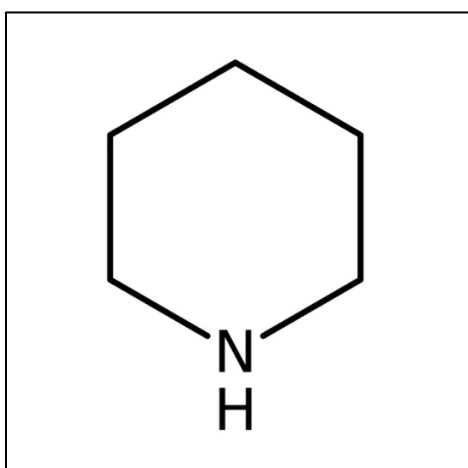
Antioksidanter klassifiseres ofte som primære eller sekundære [27]. Primære antioksidanter kan igjen deles i to klasser som kalles H-donorer og radikale «scavengers». H-donorer består ofte av aromatiske ringer eller fenoler som kan donere hydrogenatomer til frie radikale. På den måten blir de selv radikale, men stabiliserer seg ved hjelp av resonans og delokalisering av bindinger innad i den aromatiske ringen. De mest brukte H-donorene er fenoler og aromatiske aminer, men sistnevnte er blitt mindre brukt de siste årene på grunn av deres karsinogene egenskaper [35]. Radikale «scavengers» stabiliserer radikale alkylkarbonatomer som dannes i initieringsstadiet i oksidativ degradering. Slike forbindelser er ofte bisfenoler eller laktoner (sykliske estere) [27]. Se Figur 9 og Figur 10 for struktur av bisfenol A og laktoner. Bisfenol A er den mest brukte bisfenolen. Hos andre bisfenoler er metylgruppene byttet ut med andre grupper. Andre radikale «scavengers» er HALS-forbindelser (hindret aminlysstabilisator «Hindered Amine Light Stabilizers»). Dette er sykliske aminer som ofte er derivater av piperidin [36]. Disse er også kjent for sine UV- og termisk stabiliserende egenskaper. Strukturen til piperidin er gitt i Figur 11.



Figur 9: Struktur til bisfenol A [37]



Figur 10: Struktur til forskjellige laktoner [38]



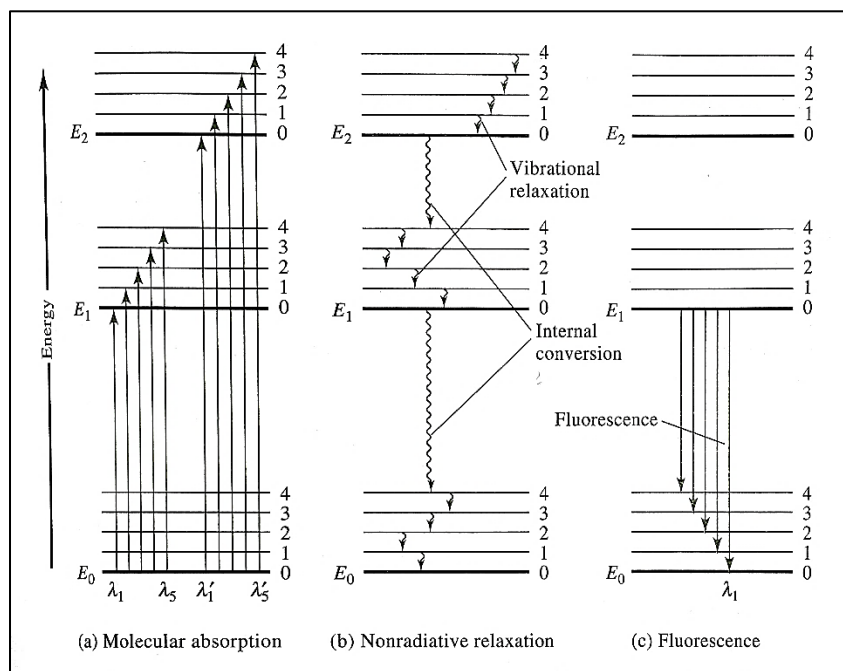
Figur 11: Struktur til piperidin [39]

Sekundære antioksidanter virker ved å dekomponere radikale forbindelser (ofte hydroperoksider) til inerte sekundære produkter, slik at de ikke kan reagere videre. Hydroperoksider er et mellomprodukt i mekanismen for den oksidative degraderingen. Den sekundære antioksidanten blir selv oksidert i denne prosessen. Sekundære antioksidanter inkluderer ofte organiske fosfor- og svovelforbindelser [27].

2.3.3. UV-STABILISATORER

UV-stabiliserende stoffer er forbindelser som har evnen til å absorbere elektromagnetisk stråling i UV-området. Dette medfører at strålingen fra sollys i mindre grad bryter ned selve plasten, noe som har en positiv innvirkning på produktets levetid.

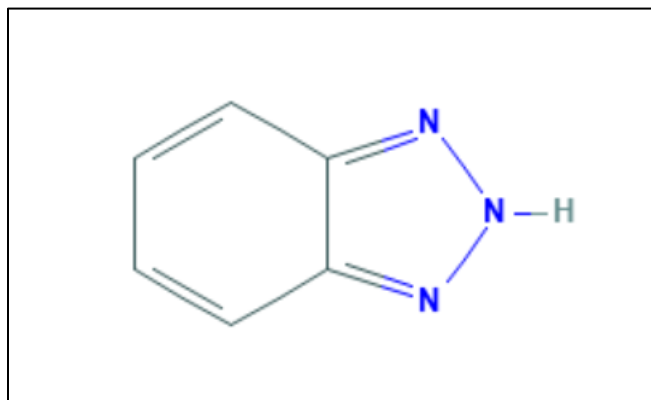
UV-stabiliserende stoffer er ofte kromofore forbindelser. Kromofore forbindelser er molekyler eller en del av et molekyl som kan absorbere stråling i UV/synlig lys-området [26a]. Disse forbindelsene inneholder dobbel- eller trippelbindinger. I tillegg kan de bestå av atomer som oksygen, svovel, nitrogen eller halogener [26a]. Slike bindinger eller atomer inneholder π -elektroner eller frie elektronpar som kan eksiteres til anti-bindende orbitaler. Slike eksitasjoner inneholder ofte en energimengde som tilsvarer bølgelengder i UV-området, forbindelsen kan dermed absorbere UV-stråling [26b]. Videre kan eksiterte elektroner gå tilbake til grunntilstand, og fotonene kan emitteres som stråling med lengre bølgelengde (lavere energi), noe som vil være mindre skadelig for polymeren. Figur 12 viser et eksempel på hvordan absorbert stråling kan emitteres.



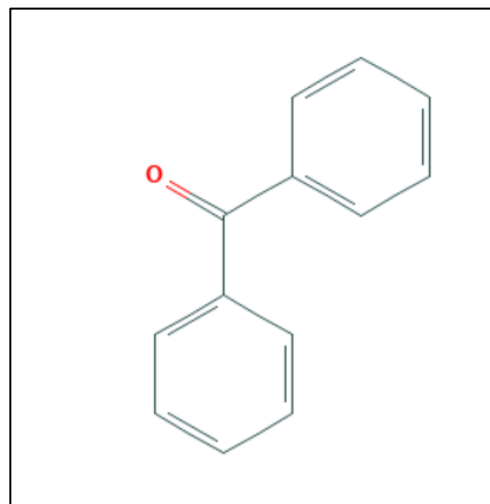
Figur 12: Mekanismer for absorpsjon og emisjon av stråling [26b]

Mye brukte UV-absorberende forbindelser er forskjellige typer benzotriasoler og benzofenoner [27]. Strukturene er vist i Figur 13 og Figur 14. En annen type UV-stabilisatorer er quencherer, som ofte er metall-inkluderende forbindelser. Quencherer kan deaktivere eksiterte, fotosensitive grupper og hindre at strålingen starter videre reaksjoner når den emitteres igjen [40]. Flere av stoffene nevnt som

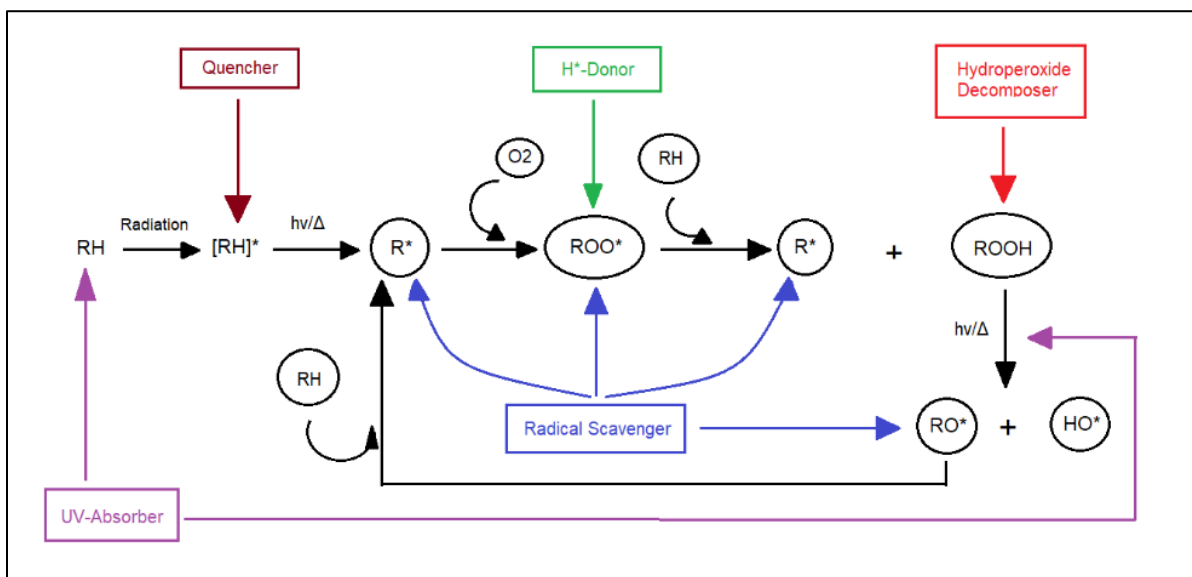
antioksidanter er også UV-stabiliserende, ettersom de kan redusere reaktive grupper som dannes fra UV-strålingen. Mekanisme for fotoinitiert oksidasjon og bruksområde for de nevnte tilsetningsstoffene er gitt i Figur 15.



Figur 13: Struktur til benzotriazol [60]



Figur 14: Struktur til benzofenon [61]



Figur 15: Oversikt over fotoinitiert oksidativ degradering og virkning av ulike tilsetningsstoffer [41]

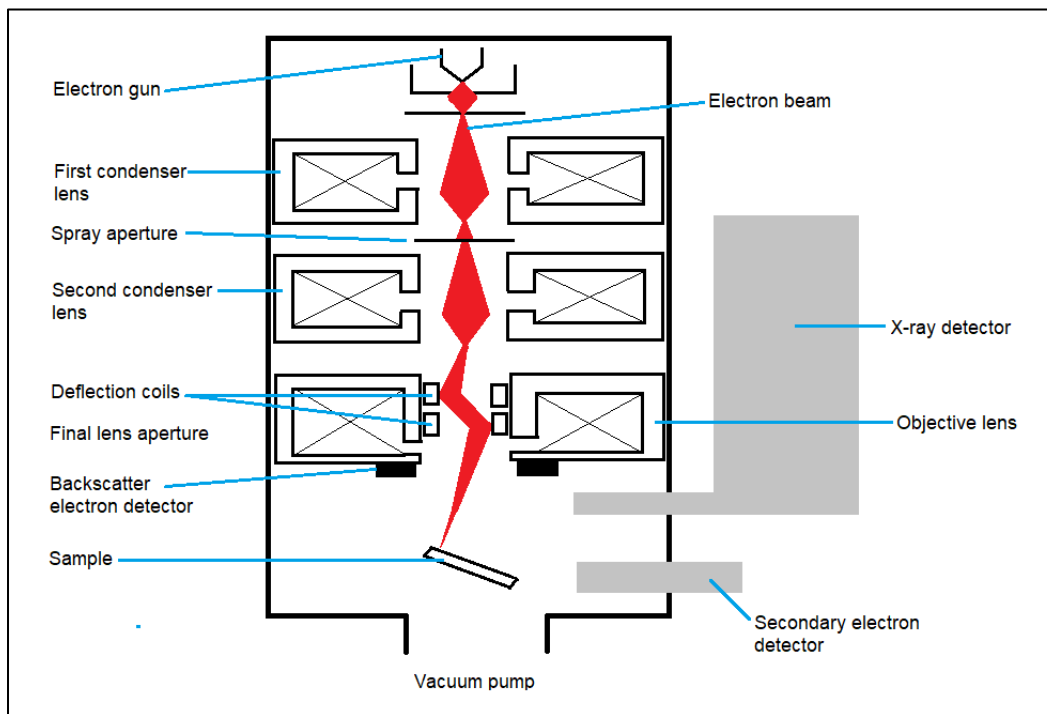
2.4. BESKRIVELSE AV METODER

2.4.1. PRØVEANALYSERING MED ELEKTRONMIKROSKOP

Et elektronmikroskop (SEM, Scanning Electron Microscope) er en mikroskoptype som avbilder en solid overflate ved å skanne den med en fokusert stråle av høyenergi-elektroner. Denne strålen samvirker med overflatatomene til prøven og produserer et signal som gir informasjon om overflatetopografi, tekstur, kjemisk sammensetning og krystallstruktur [42].

SEM blir ved behov brukt til fordel for tradisjonell lysmikroskopi, ettersom det kan produsere ytterligere fokuserte og forstørrede bilder. Dette er fordi elektroner har kortere bølgelengder enn lys, noe som gir bedre oppløsning [43].

SEM fungerer ved at elektroner som produseres på toppen av kolonnen, akselereres ned og føres gjennom en kombinasjon av linser og åpninger. Dette gjøres for å produsere en fokusert stråle av elektroner som da treffer overflaten av prøven [43]. En skisse av skjematikken i en SEM er vist i Figur 16.



Figur 16: Skjematikken av et SEM-instrument [43]

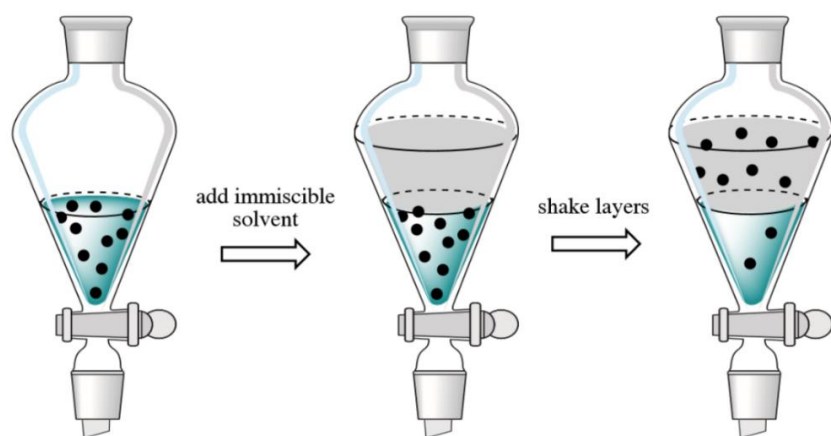
Når elektronstrålen treffer overflaten av prøven, trenger den inn i prøven til en dybde på noen få mikrometer, avhengig av akselerasjonsspenningen og tettheten til prøven [43]. Når elektronene samvirker med prøven, produserer det sekundære elektroner, tilbakespredte elektroner og karakteristiske røntgenstråler. Disse signalene blir samlet av en eller flere detektorer for å danne bilder som deretter vises på dataskjermen.

2.4.2. PRØVEPREPARERING MED SPUTTER COATER

Noen typer prøver krever preparering før de kan analyseres ved hjelp av SEM. Materialer som krever dette er hovedsakelig sensitive mot elektronstrålen, eller er ikke-ledende materialer. Dersom prøven som skal studeres ikke leder elektrisitet kan elektroner hoppe seg opp i prøven, og bildet kan bli forstyrret. Sensitive prøver kan brytes opp av elektronstrømmen, ved at elektronene ødelegger prøvens kjemiske struktur. Et metallisk belegg gjør at elektroner ledes vekk fra prøven, samt kan virke som beskyttelse for sensitive prøver som lett brytes ned av elektronstrålen. Det bidrar også til et høyere signal-/støyforhold, noe som betyr at forskjellen mellom støy og faktisk signal blir større, og bildet tydeligere [44]. Plast er eksempel på et ikke-ledende materiale som vil trenge et metallisk belegg for å ikke bli ødelagt ved bruk av SEM. Et eksempel på metall som kan brukes til dette belegget er gull.

2.4.3. EKSTRAKSJON

Ekstraksjon er en prøveprepareringsmetode som baserer seg på analytters fordeling mellom to ikke-blandbare faser; i dette tilfellet to væskefaser (væske-væske-ekstraksjon) [45a]. Ofte befinner den aktuelle analytten seg i en vannfase, mens det foretrekkes at løsemiddelet i analysen er organisk. Da vil ekstraksjon være en god måte å overføre analytt til en mer ønsket fase. Valg av organisk fase vil komme an på analyttens natur. Upolare forbindelser løses best i upolare organiske løsemidler, mens polare analytter ekstraheres best i polare organiske løsemidler. Analyttens ladning er også viktig, pH kan justeres slik at ønsket ladning på analyttene oppnås, og løselighet i ønsket fase økes [45a]. En forenklet fremgangsmåte for en ekstraksjon er vist i Figur 17.



Figur 17: Forenklet fremgangsmåte for ekstraksjon [46]

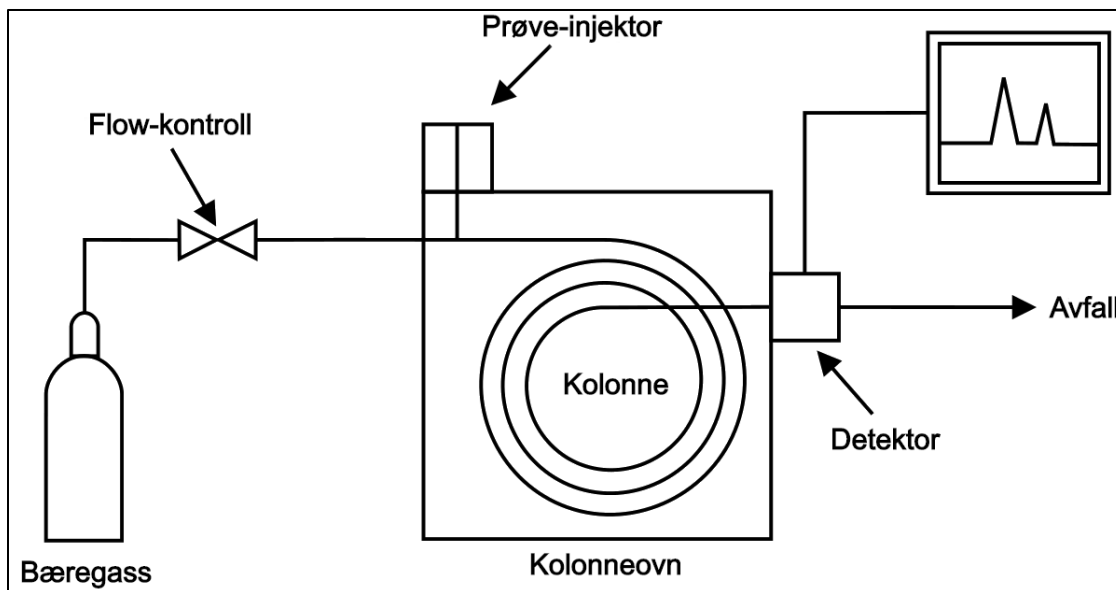
2.4.4. GASSKROMATOGRAFI OG MASSESPEKTROMETRI

Kromatografi

Kromatografi går ut på separasjon av en prøves komponenter ut ifra forskjeller i kjemiske og fysiske egenskaper [45b]. Kromatografiske metoder er viktige verktøy innen moderne forskning. Det finnes i mange kromatografiske varianter som kan tilpasses den spesifikke analysens parametere og ønskede resultater. I moderne kromatografi blir et lite volum av en prøve introdusert i innløpet av en kolonne, som inneholder en stasjonær fase. En mobil fase blir tilsatt kontinuerlig for å transportere prøvens komponenter gjennom kolonnen. Separasjonen av komponentene forekommer på bakgrunn av hvordan og hvor mye komponentene interagerer med den stasjonære og den mobile fasen i systemet. Komponentene registreres deretter av en detektor. Resultatet av analysen avhenger av egenskapene til den stasjonære og den mobile fasen, og disse kan varieres i stor grad. Den stasjonære fasen kan være fast eller flytende, og man kan endre materiale ut ifra hvilke stoffer som analyseres. Man kan også påvirke resultatet ved å endre type injektor og detektor. Resultatet av en kromatografisk analyse fremstilles i et kromatogram, som består av topper som viser de forskjellige fraksjonene som prøven består av. Toppenes areal og/eller høyde er relatert til konsentrasjonene av de forskjellige komponentene. En måte å kvantifisere en komponents interaksjoner med fasene på er å beregne retensjonstiden (RT). Retensjonstid er definert som tiden en komponent bruker fra den blir introdusert til kolonnen, til den blir eluert og detekteres.

Gasskromatografi

Gasskromatografi (GC) er delen av kromatografien som benytter en mobilfase i gass-form. Gassen må være inert for å sikre at den ikke reagerer med den stasjonære fasen eller prøvens komponenter. Her benyttes ofte helium-, hydrogen- eller nitrogengass [45c]. Ved bruk av GC må analyttene i prøven ha en tilstrekkelig flyktighet (lavt kokepunkt) til å kunne bli transportert av den mobile fasen gjennom kolonnen. I tillegg må analyttene også være stabile nok til å tåle temperaturene de vil bli eksponert for i prosessen, uten å bli brutt ned under analysen. Separasjonen i GC skjer altså ved hjelp av oppvarming av kolonnen. Ved analyse av mange komponenter er det vanlig å benytte et temperaturprogram med økende temperatur for å effektivisere analyse av komponenter med stor forskjell i kokepunkt. Figur 18 viser en enkel skisse av oppsettet til en GC.



Figur 18: Skisse av komponentene i en gasskromatograf [47]

I dette prosjektet er det benyttet et system med en «splitless»-injektor, en kapillærkolonne med en upolar stasjonærfase (polydimetylsiloksan), et temperaturprogram og en massespektrometrisk (MS) detektor. En splitless-injektor er en injektor som injiserer hele prøven i systemet, i motsetning til en split-injektor som kun injiserer deler av prøven, ofte på grunn av høye analyttkonsentrasjoner og fare for overmetning av kolonnen[45c]. En splitless-injektor er gunstig for sporanalyser da man er avhengig av hele prøvevolumet for å få detekterbare signaler [45c]. Da polaritet og kokepunkt er egenskaper som er tett knyttet sammen, vil en upolar kolonne gi et resultat som i stor grad er basert på disse parametrene. Med et temperaturprogram med økende temperatur vil de mest flyktige komponentene elueres først. Et temperaturprogram er nyttig for å gi en bedre separasjon av komponentene. Økende temperatur kan gi en mer effektiv analyse, da man kan fremskynde elueringen av de minst flyktige komponentene.

Massespektrometri

Massespektrometri (MS) er en analysemetode som er svært viktig innen bioteknologi, organisk og uorganisk kjemi. Det er et allsidig verktøy som kan benyttes til en rekke formål, som å bestemme struktur til kompliserte molekyler og sammensetning til komplekse blandinger. MS går ut på å spalte analyttmolekyler til ioner, for så å sortere dem etter masse/ladnings-forhold. Et massespektrometer er en masse-sensitiv detektor hvor signalet avhenger av konsentrasjonen av analyttene.

Et massespektrometer består i hovedsak av en ioniseringsenhet, en masse/ladning-separasjonsenhet, og en ionedetektor. Ioniseringsenheten ioniserer analyttmolekylene, noe som gjør at molekylet blir ustabil og kan føre til at molekylet splittes. Separasjonsenheten separerer og sorterer ionene etter

masse/ladnings-forhold, som bestemmes ut ifra hvordan molekylet har delt seg etter ioniseringen. En detektor oppfatter hvilke ioner som kommer fra separasjonsenheten. I dette prosjektet er separasjonsenheten et kvadrupol-element. Dette består av fire metall-staver, hvor to og to er elektrisk koblet sammen og danner et oscillerende elektrisk felt. Det er kun stabile ioner med spesifikke masse/ladnings-forhold som kan passere feltet. Feltet kan varieres for å slippe gjennom bestemte ioner [45d]. Ionene konverteres til elektriske signal i detektoren, og resultatet er et massespekter. Kjemiske forbindelser har alle sine spesifikke fragmenteringsmønster og massespekter ut ifra molekylets atomer og funksjonelle grupper. Den strukturelle informasjonen et massespektrometer gir kan brukes for å identifisere forbindelsene i prøven i tillegg til å finne konsentrasjonen av dem [45c].

GC-MS

Fordelene med GC-MS (GC kombinert med MS som detektor) er mange. Den høye sensitiviteten til GC-systemet gjør at man kan gjennomføre sporanalyser med gode signal-/støy-forhold, og dermed detektere stoffer ned i svært lave konsentrasjoner. MS har en fordel med at spesifikke komponenter gir bestemte massespekter, slik at resultatene direkte kan sammenlignes med eksisterende bibliotek av spekter. Dette gjør at man kan ha en såkalt «non-target»-tilnærming, som betyr at man ikke leter etter spesifikke forbindelser, noe som minker behovet for kalibratører og standarder for å identifisere komponentene i prøven. Mer sensitive versjoner av analysen er tilgjengelig, blant annet GC-MS/MS, som kan gi bedre signal-/støy-forhold og lavere deteksjonsgrenser [48].

2.4.5. INTERNSTANDARDMETODEN

Internstandardmetoden går ut på at alle prøver tilsettes en standard med kjent innhold, i en bestemt mengde, før analyse [45e]. Internstandarden kan deretter benyttes til å kvantifisere mengden av en analytt ut ifra kromatogrammet fra analysen. Komponentene i internstandarden vil gi et utslag i kromatogrammet, og ut ifra disse kan mengder av ukjente analytter beregnes ved å sammenligne areal eller høyde av toppene. Det er vanlig å benytte kalibratorprøver hvor mengden standard holdes konstant mens analyttkonsentrasjon varieres for å danne en kalibratorkurve. I kalibratorkurven plottes ofte forholdet mellom arealet av analytt og internstandard mot forholdet mellom konsentrasjonen av analytt og internstandard. På denne måten kan man bruke kurven til å beregne konsentrasjon av analytt ut ifra toppareal i kromatogrammet. Ved bruk av internstandard er det viktig at den er relativt lik analyttene i kjemiske egenskaper slik at retensjonstidene blir sammenlignbare og at den kan gjennomgå samme prøvepreparering. Det er også viktig at konsentrasjonen av analytt og standard er i et realistisk forhold, og at internstandarden er stabil og av høy renhet [45e].

2.5. RELEVANT STATISTIKK OG FORMLER

2.5.1. TYKKELSE PÅ GULL-BELEGG

En Sputter Coater blir brukt til prøvepreparering av SEM-prøver ved at det blir pålagt et belegg av gullpartikler på overflaten til prøven. Man kan justere hvor lenge Sputter Coateren skal pålegge gullpartikler, og med den opplysningen regne seg frem til tykkelsen på gull-belegget. Tykkelsen (d , oppgitt i Ångstrøm) beregnes ut ifra Formel 1:

$$d [\text{Å}] = K [-] \times I [\text{mA}] \times V [\text{kV}] \times t [\text{s}] \quad (1)$$

K er oppgitt å være 0,17, og er en eksperimentell konstant basert på hvilket metall og hvilken gass som benyttes [49]. I er strøm i milliampere, som i dette prosjektet var satt til 0,18 mA. V er spenning i kilovolt, som i dette prosjektet er satt til 1 kV, og t er antall sekunder Sputter Coateren pålegger gullpartikler.

2.5.2. UV-EKSPONERING I KAMMER SAMMENLIGNET MED NATUREN

Mikrofibrene i dette prosjektet ble utsatt for UV-stråling ved hjelp av et UV-kammer. Denne eksponeringen skal simulere et antall dager med UV-eksponering i miljøet. For å sammenligne den totale irradiansen (strålingsmengden) som fiberprøvene utsettes for med irradiansen som finnes i miljøet kan man bruke Formel 2 [50].

$$\text{Total irradians} = \text{Intensitet} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] \times \text{antall timer med eksponering} [\text{h}] \quad (2)$$

Gewert et al (2018) oppgir at den gjennomsnittlige irradiansen i Europa er på omtrent 1200 kWh/m²·år [50]. Det antas at om lag 5 % av dette er UV-stråling. Dette tilsvarer en UV-irradians på 60 kWh/m²·år. For å bestemme antall dager som UV-eksponeringen i kammeret tilsvarer, kan man benytte Formel 3 [50].

$$\text{Antall simulerte dager} = \frac{\text{Total irradians}}{\text{Gj.snittlig UV-irradians i Europa}} \times 365 \text{ dager/år} \quad (3)$$

2.5.3. STANDARDAVVIK

Standardavvik forteller hvor stor spredningen er i et datasett. Standardavviket viser hvor langt unna gjennomsnittet verdiene ligger. Formelen for standardavvik er gitt i Formel 4. Et standardavvik gir et godt bilde på repeterbarheten og nøyaktigheten til forsøket [26c].

$$STD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4)$$

2.5.4. DETEKSJONSGRENSE

Deteksjonsgrense (LOD, Limit of Detection) er et begrep som benyttes for å bestemme en nedre grense for deteksjon av en komponent i en analyse [51]. På denne måten filtrerer man ut signaler som mest sannsynlig er støy fra systemet eller forurensing fra gjennomføringen. Det finnes flere måter å definere LOD på. Man kan velge hvor høy sensitivitet man ønsker for analysen. I denne oppgaven er LOD definert som i Formel 5, altså gjennomsnittet i laboratorie-blank-prøvene pluss tre ganger standardavviket til lab-blankene, for hver forbindelse.

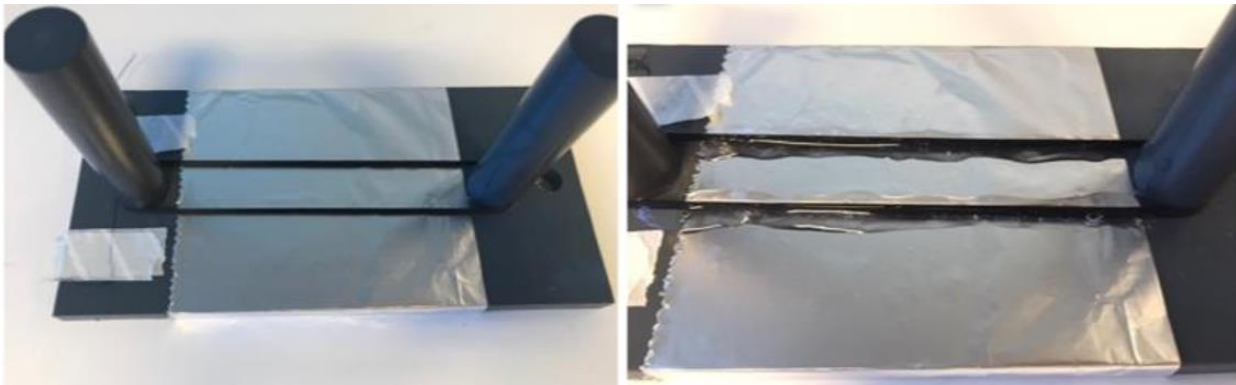
$$LOD = \bar{x}_{lab.blank} + 3 \times STD_{lab.blank} \quad (5)$$

3. MATERIALER OG METODER

Arbeidet som er beskrevet i delkapitlene 3.1 og 3.4 ble gjennomført av SINTEF-ansatte.

3.1. PRØVEPREPARERING OG UV-EKSPONERING

Garn av PES og ull ble donert fra Helly Hansen AS, mens garn av PA ble donert av Pierre Robert Group (Orkla ASA). Mikrofibere ble laget ved at garnene ble kveilet opp på spesiallagde spoler, som hos Cole (2016) og Sait (2019), vist i Figur 19 [52] [4]. Antall runder varierte med materialet. Fibrene ble deretter støpt i en vann-løselig glykolløsning og fryst i 5-10 minutter ved $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Deretter ble fibrene kuttet manuelt til lengder på 2 mm ved bruk av skalpell. Fibrene ble deretter lagt i Milli-Q[®]-vann og plassert i en ovn ved $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for å løse opp glykolen. Løsningen ble filtrert ved hjelp av Duran[®] glassfiltreringsoppsats gjennom cellulosefilter ($0,45\text{ }\mu\text{m}$) og vasket med Milli-Q[®]-vann. Fibrene ble deretter samlet opp og tørket ved $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ~ 76 timer.



Figur 19: Oppsett for støping av fibre [4]

Naturlig sjøvann ble hentet fra 80 meters dyp i Trondheimsfjorden og steriltfiltrert gjennom Sterivex[®]-filter ($0,22\text{ }\mu\text{m}$).

Av hver fibertype ble det veid ut fire paralleller av fiber ($\sim 0,1\text{ g}$ i hver) som ble plassert i hvert sitt glassrør. Til prøver som skulle UV-eksponeres ble det benyttet kvarts-rør, mens til prøver som ikke skulle UV-eksponeres ble det benyttet borosilikat glassrør. Hvert rør ble fylt med steriltfiltrert sjøvann. Til prøvene i kvartsrør ble det tilsatt 32 mL sjøvann, mens volum sjøvann i de andre rørene varierte fra 25-30 mL på grunn av varierende størrelse av tilgjengelig utstyr. Tre paralleller av hver fibertype (UV1, UV2 og UV3) ble plassert i et UV-kammer (Atlas Suntest CPS+ med Xenon-lampe, intensitet satt til 65

W/m²), mens ett rør av hver fibertype ble tildekt med aluminiums-folie og plassert utenfor kammeret som referanse (nonUV). I tillegg ble det laget to rør kun med sjøvann som kontrollprøver (SW ctrl), hvorav et kvartsrør ble plassert i kammeret og ett glassrør ble satt utenfor (SW ctrl nonUV). Temperatur ble målt med jevne mellomrom og rørene ble vendt daglig de første to ukene for å sikre jevn eksponering av fibrene. Etter to uker ble rørene vendt to ganger per uke. Ved tegn til lekkasje eller fordamping fra rørene ble tapt sjøvann erstattet. Ved prosjektstart ble det altså tillaget 4 rør av hver fibertype (tre UV og en nonUV) og to kontrollprøver (en UV og en nonUV), som til sammen ga 14 rør.

Prøvetaking

Uttak ble gjort etter 14, 28 og 56 dager (to, fire og åtte uker), noe som tilsvarer hhv. 133, 266 og 531 dager UV-eksponering i miljøet (se Vedlegg 1 for utregninger). UV-strålingen ble skrudd av og rørene ble tatt ut. Prøvene ble først filtrert gjennom sterile 40 µm Falcon[®]-filter for å samle opp fibrene. Filtratet ble deretter videre filtrert opp i filteroppsats av rustfritt stål med 0,45 µm HAWP cellulosefilter og vakuumsug, for å eliminere eventuelle fiberfragmenter fra vannprøvene. Filtratet herfra ble samlet opp i 100 mL Pyrex[®]-flaskene og tilsatt HCl (15%, 160 µL) for surgjøring (pH < 2). En liten fiberprøve ble tatt ut med pinsett fra Falcon[®]-filteret og overført til nytt glassrør (4 ml) og tørket over natten ved 40 °C. Ved 14- og 28-dagersuttaket ble resten av fibrene plassert tilbake i glass-/kvarts-rørene og tilsatt nytt sterilfiltrert sjøvann for videre eksponering av UV-stråling. Ved 56-dagersuttaket ble hele fiberprøven tørket. Fibrene ble oppbevart mørkt ved romtemperatur frem til analyse. Vannprøver (filtrat) ble oppbevart mørkt og kaldt (ved ~ 5°C) frem til ekstraksjon. Se Tabell 1 for oversikt over totalt antall sjøvannsprøver og totalt antall fiberprøver etter alle prøveuttak.

Tabell 1: Oversikt over totalt antall sjøvannsprøver (vann(V)) og totalt antall fiberprøver (fibrer(F)) etter alle prøveuttak.

		PES		PA		Ull		SW ctrl		SUM	SUM
		UV	nonUV	UV	nonUV	UV	nonUV	UV	nonUV	(F)	(V)
14d	Fiber	3	1	3	1	3	1	-	-	12	
	Vann	3	1	3	1	3	1	-	-		12
28d	Fiber	3	1	3	1	3	1	-	-	12	
	Vann	3	1	3	1	3	1	-	-		12
56d	Fiber	3	1	3	1	3	1	-	-	12	
	Vann	3	1	3	1	3	1	1	1		14
SUM										36	38

3.2. SEM-ANALYSER AV FIBER

En liten mengde tørkede fiber ble festet til en metallbit (aluminium) egnet for SEM-analyse. Prøven ble festet ved hjelp av stål-pinsetter og dobbeltsidig, strømlerende karbon-teip (Ted Pella Inc., PELCO tabs, 12 mm diameter). Metallbitene var på forhånd vasket med etanol for å fjerne eventuelle urenheter. Deretter ble en Sputter Coater (Quorum SC7620 Mini Sputter Coater) brukt i 60 sekunder til å dekke prøvene med et lag (ca. 18,4 nm tykt) av gullpartikler ved hjelp av argon-gass. Se Vedlegg 1 for beregning av tykkelse på gull-laget.

I tillegg til fiberprøvene fra prøveuttaket ble det analysert fibre fra de opprinnelige garnene som ikke var utsatt for UV-stråling eller sjøvann (udegraderte prøver, 0 dager). De udegraderte fiberprøvene var av PES, PA, behandlet ull og ubehandlet ull. Ubehandlet ull har ikke gjennomgått en såkalt «superwash»-behandling. Denne prøven er den eneste fiberprøven i dette prosjektet av ubehandlet ull.

For å skaffe en oversikt over degraderingen av fiberprøvene ble det først benyttet et tabletop instrument (Jeol JCM-6000Plus). Med dette instrumentet ble det tatt bilder av alle fiberprøvene i varierende forstørrelser fra 20x til 1000x. Deretter ble utvalgte prøver analysert ved hjelp av Zeiss Field Emission SEM (Ultra 55 Limited Edition eller Supra 55VP) for mer detaljerte bilder. Dette ble gjort av ansatte ved NTNU grunnet corona-pandemien. De mer detaljerte bildene ble tatt med forstørrelser på 100x, 500x, 2 000x og 10 000x. Dette ga fire bilder per prøve. En oversikt over hvilke prøver det ble tatt bilder av med tabletop instrument og Zeiss Field Emission SEM er vist i Tabell 2.

Tabell 2: Oversikt over antall og hvilke prøver som ble analysert med tabletop instrumentet (TEG) og Zeiss Field Emission SEM (FEG).

		PES		PA		Ull, behandlet		Ull, ubehandlet		SUM
		TEG	FEG	TEG	FEG	TEG	FEG	TEG	FEG	
0d	nonUV	1	1	1	1	1	1	1	1	
14d	UV1	1	1	1	1	1	1	-	-	
	UV2	1	-	1	-	1	-	-	-	
	UV3	1	-	1	-	1	-	-	-	
	nonUV	1	-	1	-	1	-	-	-	
28d	UV1	1	1	1	1	1	1	-	-	
	UV2	1	-	1	-	1	-	-	-	
	UV3	1	-	1	-	1	-	-	-	
	nonUV	1	-	1	-	1	-	-	-	
56d	UV1	1	1	1	1	1	1	-	-	
	UV2	1	-	1	-	1	-	-	-	
	UV3	1	-	1	-	1	-	-	-	
	nonUV	1	1	1	1	1	1	-	-	
SUM (TEG)		13		13		13		1		40
SUM (FEG)			5		5		5		1	16

3.3. EKSTRAKSJON OG OPPKONSENTRERING AV SJØVANNSPRØVER

Alt glassutstyr, samt natriumsulfat (Na_2SO_4 (s)) og bilsomvatt, ble varmebehandlet i en glødeovn ved $450\text{ }^\circ\text{C}$ i 3 timer for å bli kvitt organiske forurensinger. Volumetrisk utstyr, teflonutstyr (haner til skilletrakter) og glassutstyr som ikke kunne varmebehandles ble vasket tre ganger med diklormetan (DCM, høy renhet). DCM var anskaffet fra Rathburn Chemicals. Alt arbeid med DCM ble gjort i avtrekksskap.

All overføring mellom kolber, glass og rør ble etterfulgt av tre vasker med DCM for å sikre at mest mulig av prøven ble overført.

Ekstraksjon

På ekstraksjonsdagen ble sjøvannsprøvene tilpasset romtemperatur før videre behandling. Det ble i tillegg tatt laboratorie-blank-prøver (lab-blanker) i form av Milli-Q[®]-vann, for å kontrollere for eventuell laboratorieforurensing. Det ble kontrollert at sjøvannsprøvene (filtratene) var surgjort til $\text{pH} \sim 2$ ved å ta ut en liten mengde prøve med en varmebehandlet pipette og påføre noen dråper på pH-papir. Lab-blanker ble surgjort ved å tilsette 0,5 mL HCl (15 %) per 100 mL prøve. Videre gjennomgikk lab-blankene samme prosedyre som sjøvannsprøvene.

Volumnivå til sjøvannsprøvene ble avmerket på Pyrex[®]-prøveflaskene med teip. Sjøvannsprøvene ble deretter overført til skilletrakter. Pyrex[®]-prøveflasker ble vasket tre ganger med DCM (3 x 3 mL) og overført til tilhørende skilletrakter. Surrogat-internstandarder ble tilsatt ved hjelp av mikrosprøyter (SIS-PAH og SIS-Phenol, 100 μL av hver). Se Tabell 3 for standardenes innhold. Glasstopper ble satt på og skilletraktene ble ristet manuelt i 3 minutter. Skilletraktene ble satt i ro i minst fem minutter slik at fasene ble skilt. Det nederste sjiktet ble tappet ned i en Erlenmeyerkolbe som på forhånd var tilsatt Na_2SO_4 (ca. 10 g) for å binde eventuelle vannrester i ekstraktet. En ny porsjon DCM (5 mL) ble tilsatt i skilletraktene, etterfulgt av manuell risting i 2 minutter. Fasene fikk skille seg i minst tre minutter før ny avtapping av ekstrakt i de samme Erlenmeyerkolbene. Dette ble gjentatt en gang til (i alt 3 ekstraksjoner). Eventuell emulsjon ble ikke tappet ned før etter siste risting for å hindre at komponenter i prøven ble bundet i saltet (Na_2SO_4) sammen med eventuelle vannrester og klumpet seg. Dersom saltet i kolben klumpet seg, eller ikke løste seg i ekstraktet, ble det tilsatt mer salt helt til man kunne se at alle vannrester var bundet opp. Dette så man ved at noe salt fløt fritt i løsningen.

Tabell 3: Innhold av standarder benyttet i analysen

	SIS-PAH A703 [µg/mL]	SIS-Phenol A876 [µg/mL]	RIS-PAH A875 [µg/mL]
Naftalen- <i>d</i> 8	2,508		
Fenantren- <i>d</i> 10	0,500		
Krysen- <i>d</i> 12	0,486		
Perylen- <i>d</i> 12	0,508		
Fenol- <i>d</i> 6		25,334	
<i>p</i> -Kresol- <i>d</i> 8		1,042	
4- <i>n</i> -Propylfenol- <i>d</i> 12		1,374	
Fluoren- <i>d</i> 10			1,000
Acenaftalen- <i>d</i> 10			1,000

Oppkonsentrering

Etter ekstraksjon ble ekstraktene i Erlenmeyerkolbene overført til Kimax[®]-rør (16 mL) gjennom en trakt pakket med nok bilsomvatt til å skape en konstant og kontrollert drypping. Bilsomvatten var toppet med en spatelspiss salt (Na₂SO₄) for å trekke ut eventuelle vannrester. Dersom saltet i Erlenmeyerkolbene fra ekstraksjonen hadde klumpet seg, ble de forsøkt oppløst i ultralydbad. Erlenmeyerkolbene ble vasket tre ganger med DCM for å sikre at mest mulig av ekstraktet ble overført. Kimax[®]-rørene med ekstraktene ble deretter satt til avdamping ved 37 °C, under en svak strøm av nitrogengass. Se Figur 20 for oppsett for oppkonsentreringen.



Figur 20: Oppsett for oppkonsentrering av ekstrakt

Når ekstraktet var avdampet til et volum på omtrent 0,5 mL ble det overført til GC-glass. Ekstrakt ble deretter volumjustert til ca. 300 μL ved avdamping, og tilsatt recovery-internstandard (RIS-PAH, 100 μL). Dette ble gjort av SINTEF-ansatte. Se Tabell 3 for innhold i standarden.

3.4. ANALYSE MED GC-MS

GC-MS ble utført ved bruk av et Agilent 7890 A gasskromatograf (GC), koblet sammen med et Agilent 5975 C massespektrometer (MS). Prøver (1 µL) ble injisert ved bruk av autosampler og en splitless-injektor med en temperatur på 250 °C. Separasjonen ble utført ved hjelp av en Zebron ZB-1MS-kolonne (30 meter lende, 0,25 µm filmtykkelse og 0,25 mm indre diameter), som er en upolar kolonne bestående av polydimetylsiloksan [53]. Bæregassen var helium (He) med en konstant strøm på 1,1 mL/min. Kolonneovnen var programmert til å holde en temperatur på 90 °C i 1 min, og øke med 5 °C intervaller opp til 320 °C, for deretter å holde sistnevnte i 10 minutter. Temperaturen i overgangen til MS var 300 °C og ionekilden var 230 °C. Kvadrupol-elementet hadde en temperatur på 150 °C. Ionekilden ble operert i full-scan-modus (50-500 m/z) ved 70 eV og løsemiddelsforsinkelse («solvent delay») på 5 minutter.

3.5. DATABEHANDLING OG PRØVEUTVALG

Rådata fra GC-MS-analysene ble behandlet med programvarene Agilent Masshunter Unknowns og Agilent Masshunter Quantitative Analysis. Unknowns-programvaren ble brukt for å få en oversikt over hvilke forbindelser som var til stede i de ulike ekstraktene. Denne programvaren dekonvolerer (deler opp) massespekter i hvert enkelt kromatogram og sammenligner dette med et bibliotek med referansespekter (NIST17), og ser på hvor god matchen er med referansespekteret. For alle matcher som var bedre enn 80%, ble prosentvis match i hver prøve oppgitt i en match-tabell.

For hver type mikrofiber ble det generert en tabell med interessante forbindelser, som enten kunne være tilsetningsstoffer eller degraderingsprodukter. For hvert av disse stoffene ble det laget en metode for semi-kvantifisering ved at de tre mest intense ionene fra massespekteret ble valgt ut, sammen med retensjonstiden, og det ble laget en automatisk metode for analyse av alle prøver i "Quantitative Analysis"-softwaren. Arealet under den mest intense toppen ble integrert og brukt til semi-kvantifisering. Siden det ikke var tilgjengelig kalibreringsstandarder for de mulig identifiserte forbindelsene, ble det utført relativ kvantifisering. Først ble arealene normalisert til arealet av en internstandard tilsatt rett før analysen (acenaphthene-*d*10) og deretter ble dette tallet videre normalisert mot den av surrogatstandardene som hadde nærmest kokepunkt. På denne måten tar man høyde for små forskjeller i analysebetingelsene og prøveopparbeidingen, slik at resultatene for hver prøve blir sammenlignbare. Den nøyaktige konsentrasjonen kan ikke beregnes fordi det mangler kalibreringsstandarder, men disse dataene kan allikevel brukes til å se på forskjeller over tid, eller sammenligne degraderte og ikke degraderte prøver. Konsentrasjonene er relative, noe som innebærer at de ikke har noen enhet. Semikvantifiserte data (konsentrasjonstabeller) er vedlagt i Vedlegg 2 (Tabell 4,

Tabell 5 og Tabell 6). Noen stoffer finnes kun i match-tabell eller i konsentrasjonstabell. Dette kommer av at programvaren har funnet forbindelsen i første screening, men ikke i andre, og motsatt. Noen av dem er likevel inkludert i resultatene.

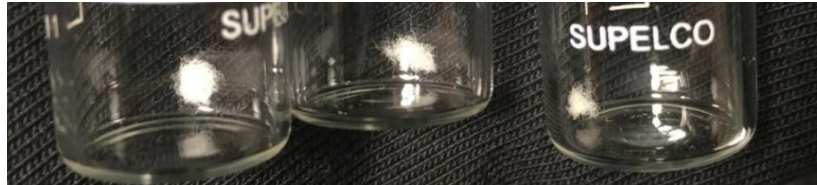
Det ble gjort manuelle valg av hvilke stoffer som er inkludert som resultater. Valgene er basert på stoffer som er ansett som sannsynlige tilsetningsstoffer og degraderingsprodukter ut ifra stoffenes struktur. Det er gjort litteratursøk for å prøve å finne bruksområder til forbindelsene, for å bekrefte om de er sannsynlige tilsetningsstoffer. I tillegg er det inkludert forbindelser som ble identifisert hos mange replikater i match-tabellen, men som man ikke er sikker på opprinnelsen til. Det er også inkludert forbindelser som er mulige prosessrelaterte stoffer som løsemidler, katalysatorer, mellomprodukter osv. Forbindelser som har høye relative konsentrasjoner i laboratorie-blanker er sett bort i fra, da dette er sannsynlig forurensing fra laboratoriet.

4. RESULTAT OG DISKUSJON

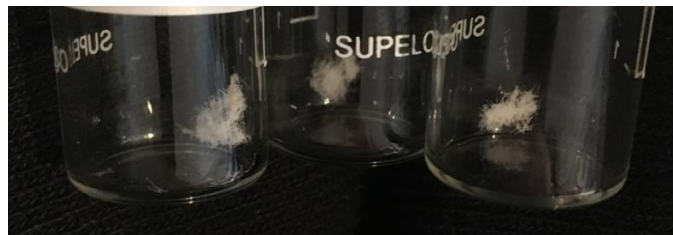
4.1. GENERELLE OBSERVASJONER

4.1.1. OBSERVASJONER AV FIBRE

Fibrene i glassbeholderne (4 mL) fra prøveuttaket er vist i figurene nedenfor. Figur 21 viser fibre av PES fra 14 til 56 dager, Figur 22 viser PA-fibre fra 14 til 56 dager, og Figur 23 viser ullfibre fra 14 til 56 dager. PES og PA viste ingen tydelige, visuelle endringer i farge eller tekstur.



Figur 21: PES-fibre ved 14d (venstre), 28d (midten) og 56d (høyre).



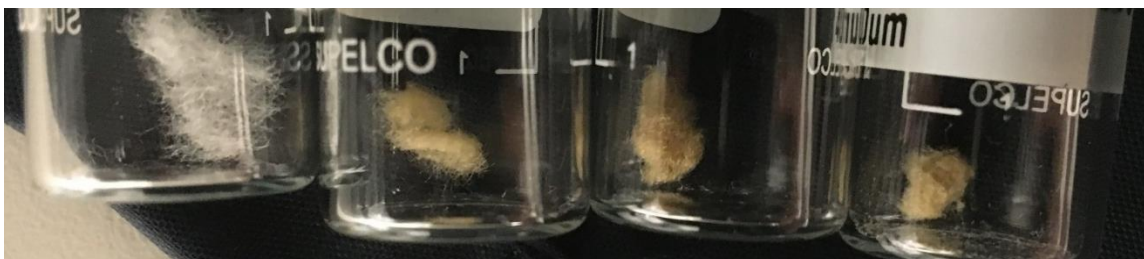
Figur 22: PA-fibre ved 14d (venstre), 28d (midten) og 56d (høyre).



Figur 23: Ull-fibre ved 14d (venstre), 28d (midten) og 56d (høyre).

Hos ullfibrene så man en tydelig endring i farge. Fibrene var opprinnelig hvite som PES og PA, men hadde en gulere farge etter 56 dager UV-eksponering. Figur 24 viser serien av ullfibre ved 56 dager (nonUV, UV1, UV2, UV3). Senere i oppgaven vil man se at det ble identifisert flere svovel-forbindelser i ekstraktet fra ullfiberne. Flere av disse økte i relativ konsentrasjon med økende eksponering, noe som kan samsvare med de visuelle observasjonene med at ullfibrene ble gulere ved lengde eksponeringstid. Mange svovelforbindelser er kjent for å ha gul farge. Det er dermed mulig at fibrenes farge kan komme av dette. Det er imidlertid ikke fastslått hvordan disse svovelforbindelsene har blitt dannet. En mulig forklaring er at de har blitt dannet fra utskillelse av svovel fra cystein, aminosyren som ullfibre hovedsakelig er bygd opp av [54]. SINTEF-ansatte som hadde ansvar for prøveuttak rapporterte at

ullfibrene også avga en ubehagelig lukt, noe svovelforbindelser er kjent for å ha [55]. I tillegg til fargeendring og lukt ble det observert at ullfibrene endret tekstur i den form av at fiberprøvene ved 56 dager UV-eksponering var sprøere og mer kompakt enn de som ikke var utsatt for UV-stråling.



Figur 24: Ull-fibre ved 56d. Fra venstre: nonUV, UV1, UV2, UV3. Ser at UV-eksponerte ull-fibre er blitt gul i fargen

4.1.2. OBSERVASJONER UNDER EKTRAKSJON OG UTFORDINGER VED OPPKONSENTRERING

Ved ekstraksjon av sjøvannsprøvene oppsto det emulsjoner i den organiske fasen. Utseende og oppførsel av disse emulsjonene varierte mellom prøvene. I noen av skilletraktene var det ingen form for emulsjon etter å ha stått i ro i fem minutter, mens i andre skilletrakter var det emulsjoner som ikke løste seg selv etter å ha stått i ro i 30 min. Det var ingen konkrete trender i hvilke typer prøver som dannet mest emulsjoner. Figur 25 viser et bilde av to paralleller (UV1 og UV2) av PES ved 14 dager, hvor den ene parallellen ikke viser noen tegn til emulsjon, mens den andre hadde mye emulsjon.



Figur 25: Bilde av emulsjon ved ekstraksjon av sjøvannsprøver. Til venstre: replika (UV1) uten emulsjon. Til høyre: replika (UV2) med emulsjon.

Disse komplikasjonene som oppsto med emulsjoner kan ha påvirket kvaliteten av ekstraktet ved at det kom med mer vann i Erlenmeyerkolbene enn ønsket, og at ikke alt av ekstraktet ble trukket ut av vannet.

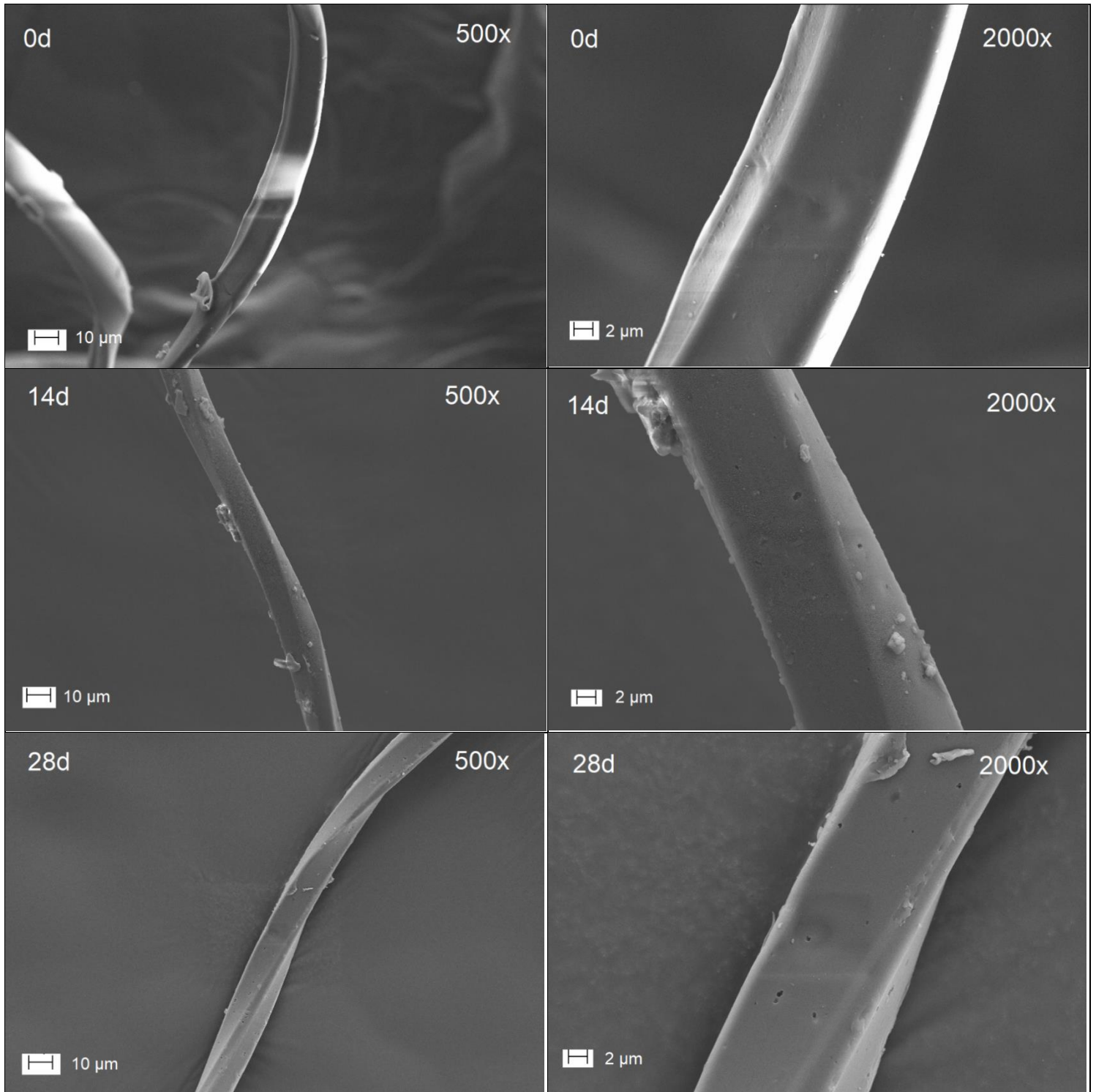
Utfordringer ved oppkonsentrering av ekstraktet er å passe på at temperaturen i apparatet ikke blir høyere enn 37 °C, og at strømmen av nitrogengass ikke er for sterk eller for nær overflaten av ekstraktet. Dette for å minske risikoen for å miste flyktige komponenter fra ekstraktet ved at de fordamper vekk.

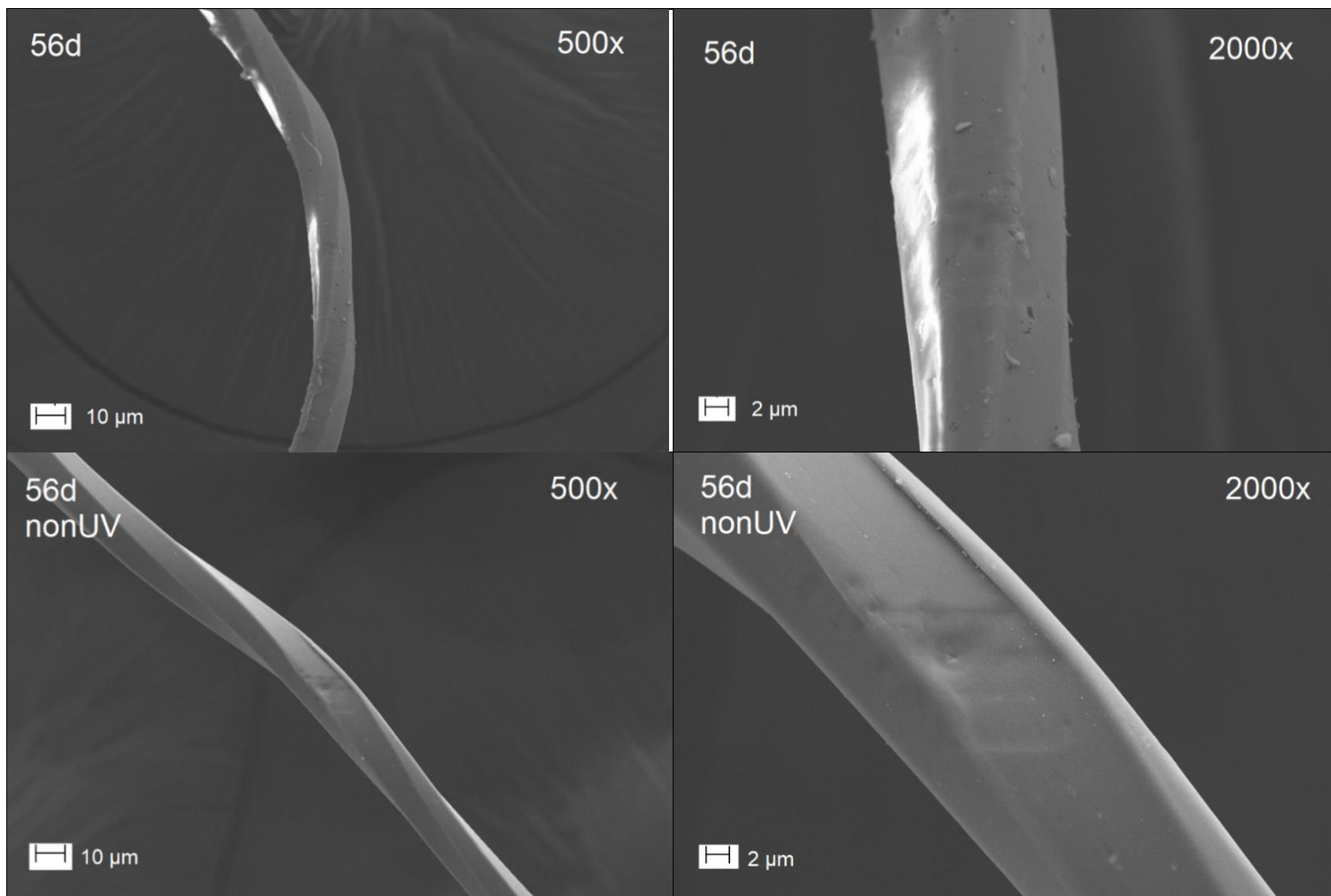
4.2. BILDER FRA SEM-ANALYSE

SEM-bilder fra analyse med Zeiss Field Emission SEM er presentert nedenfor i form av bildeserier for hver fibertype (Figur 26-28). Bildeseriene starter med 0 dagers prøver (prøver som ikke er blitt eksponert for UV-stråling eller sjøvann). Deretter følger det bilder av 14, 28 og 56 dagers UV-eksponerte prøver. Til slutt er det bilder av 56 dagers prøver uten UV-eksponering (nonUV). Alle bilder vist her er tatt med 500x og 2000x forstørrelse.

4.2.1. SEM-BILDER AV POLYESTER (PES)

Figur 26 viser bildeserie fra SEM-analyse av PES.



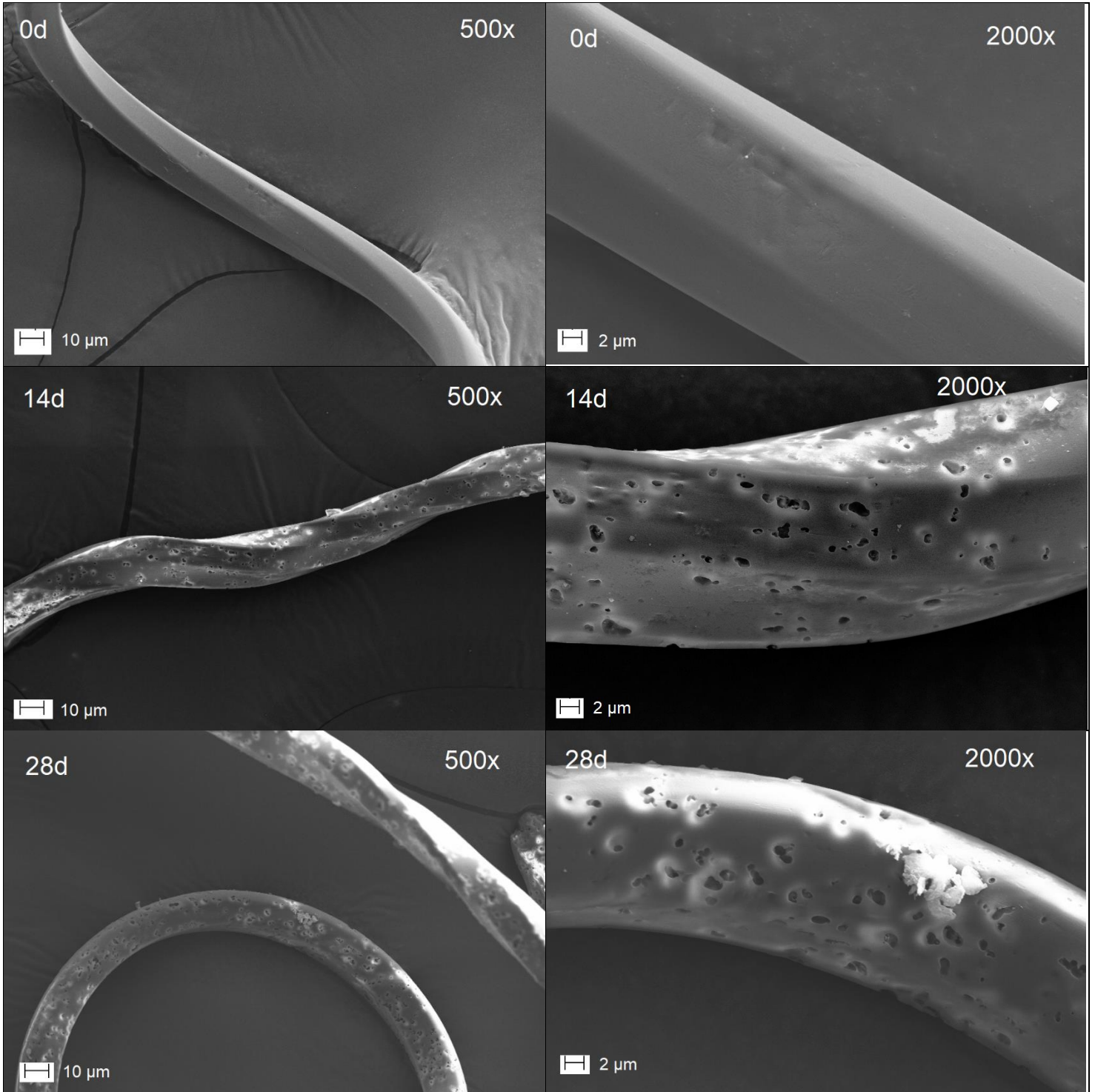


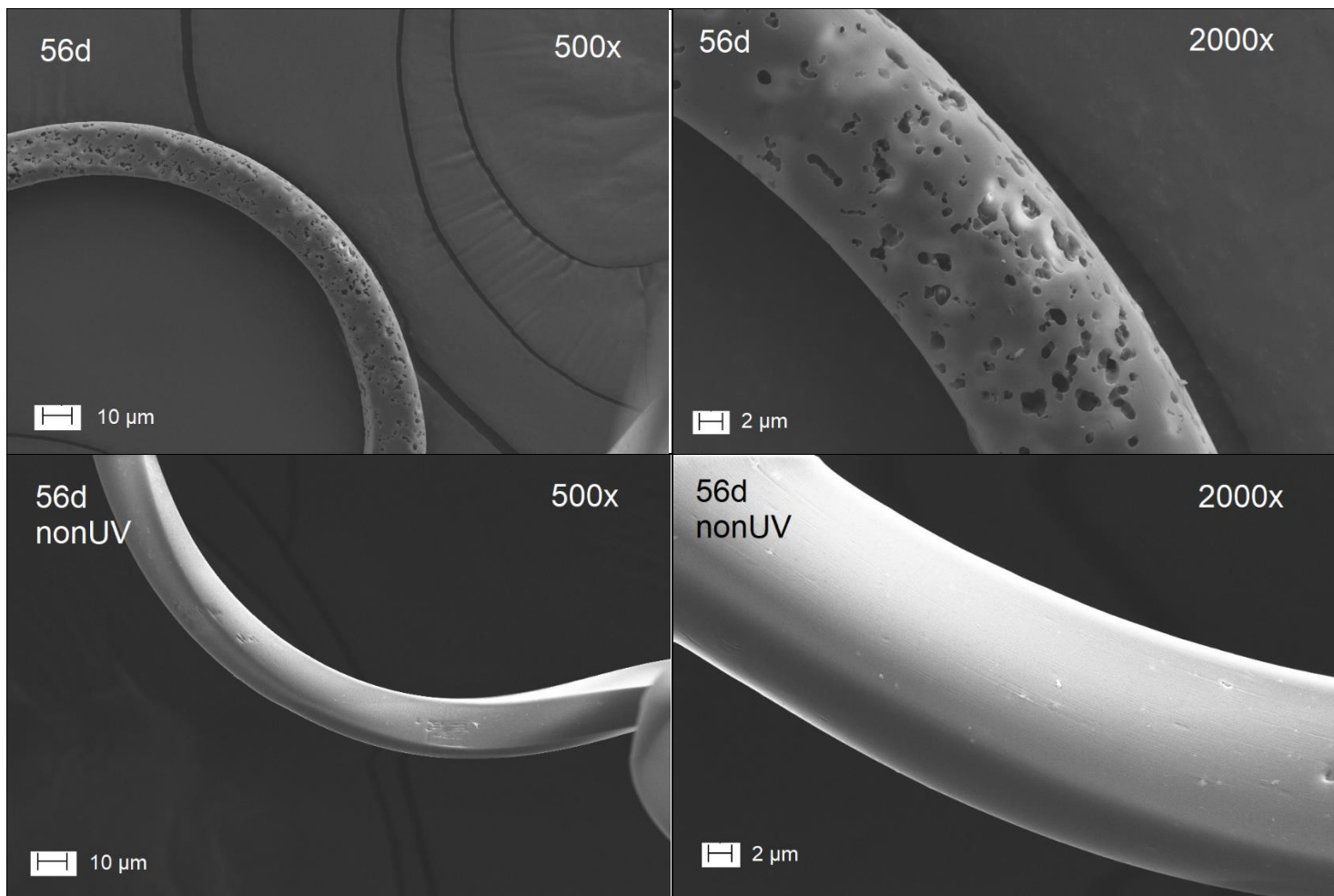
Figur 26: Bildeserie fra SEM-analyse av PES fra 0 dager til 56 dager UV-eksponering, og 56 dager uten UV-eksponering (nonUV).

Ved 14, 28 og 56 dagers UV-eksponerte prøver kan det observeres at noen porer er blitt dannet på fiberoverflaten i form av små, mørke hull. Poredannelse i fiberoverflaten til polymere er et tegn på degradering [22]. Til sammenlikning ser man at prøvene ved 0 dager og 56 dager nonUV ikke viser tegn til slike porer. Man ser derimot ingen stor endring av poredannelse fra 14 til 56 dager med UV-eksponering. Det kan være individuelle forskjeller mellom fibrene i prøven, som vil si at noen fibre kan ha vist større grad av poredannelse enn andre. Hos UV-eksponerte PES-fibre ble det også observert små partikler på fiberoverflat, som man kan se i bildeserien (eks. 14d), men det er usikkert hva dette kommer fra.

4.2.2. SEM-BILDER AV POLYAMID (PA)

Figur 27 viser bildeserie fra SEM-analyse av PA.



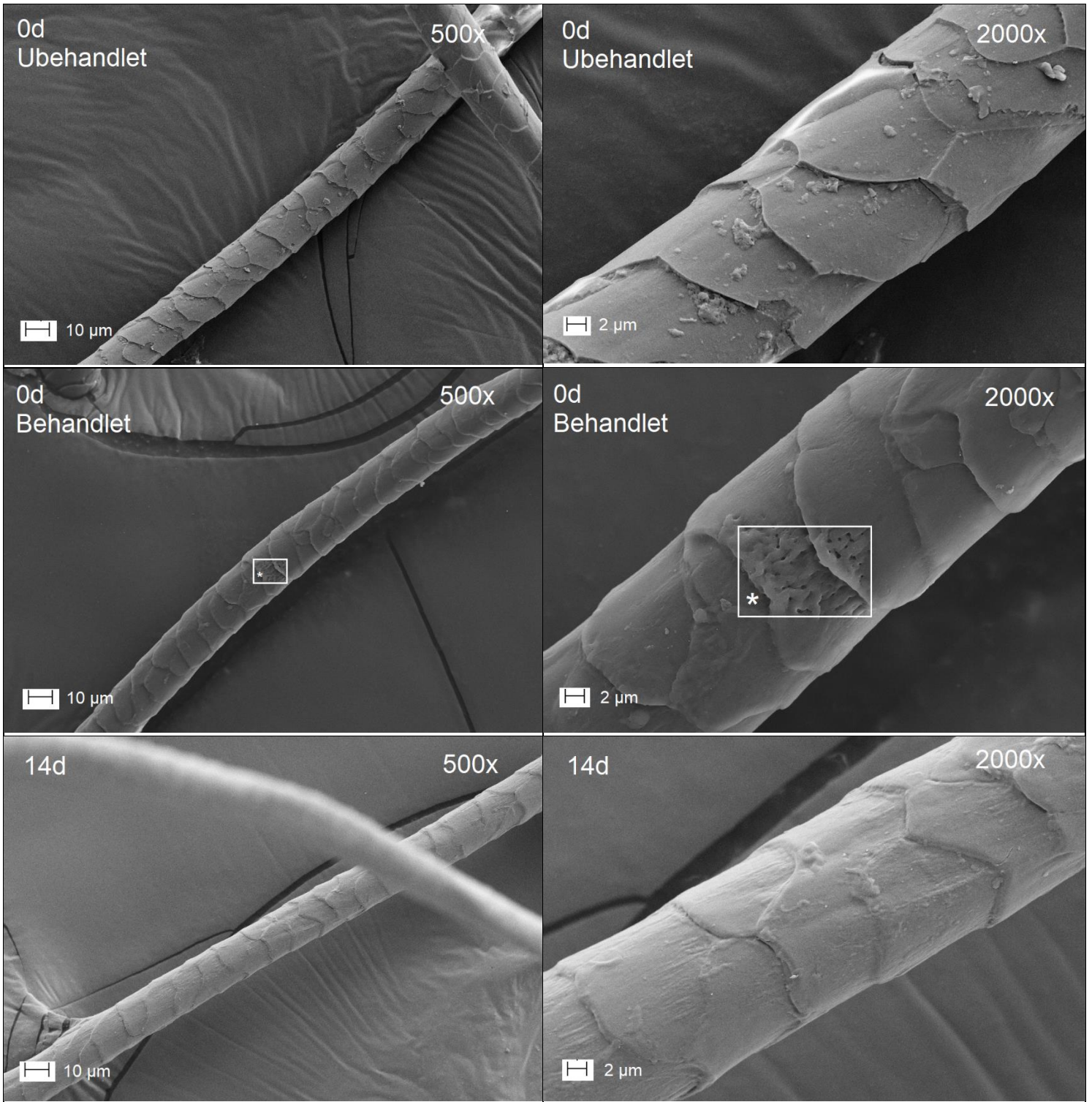


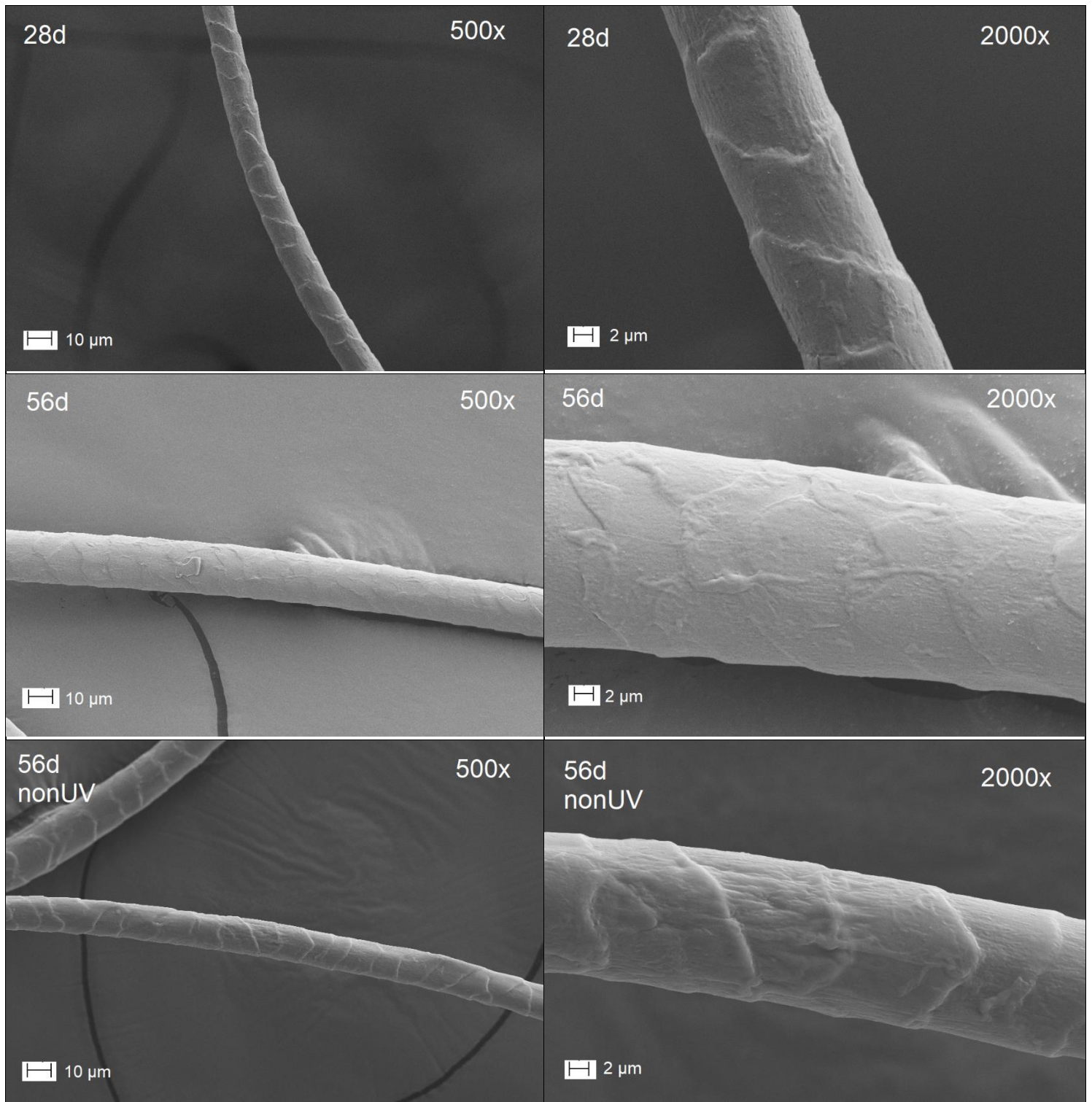
Figur 27: Bildeserie fra SEM-analyse av PA fra 0 dager til 56 dager UV-eksponering, og 56 dager uten UV-eksponering (nonUV).

Ved 14, 28 og 56 dagers UV-eksponerte prøver kan man observere at porer har blitt dannet på fiberoverflaten. Poredannelse på fiberoverflaten til polymere er et degraderingstegn [22]. Til sammenlikning ser man at prøvene ved 0 dager og 56 dager nonUV ikke viser tegn til slike porer. Man ser derimot ingen stor endring av poredannelse fra 14 til 56 dager med UV-eksponering.

4.2.3. SEM-BILDER AV ULL

Figur 28 viser bildeserie fra SEM-analyse av ullfibre. De første 0-dagers prøvene i bildeserien er av ubehandlede ullfibre, mens resten av bildeserien er av behandlede ullfibre.

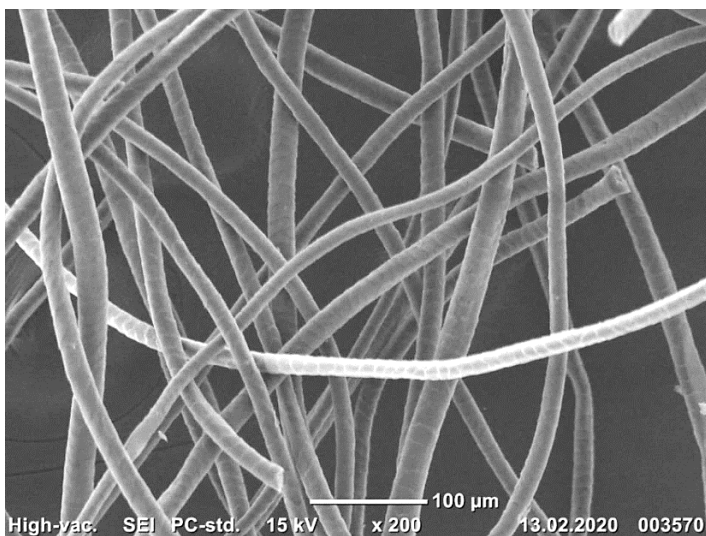




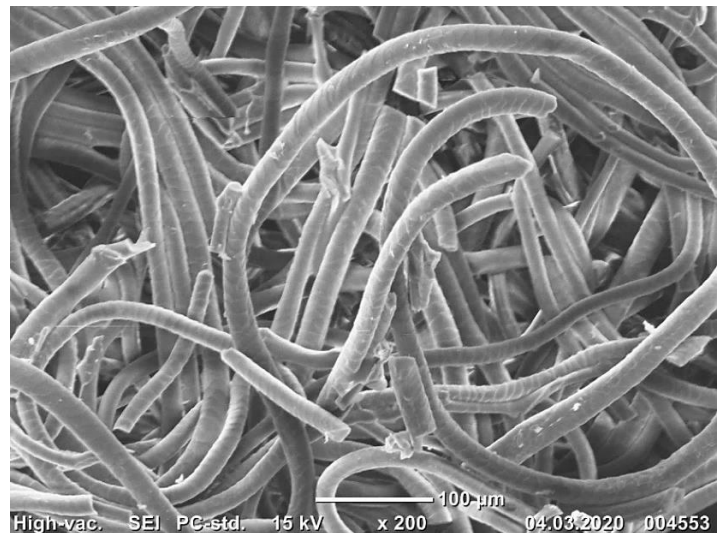
Figur 28: Bildeserie fra SEM-analyse av ull fra 0 dager (ubehandlet og behandlet ull) til 56 dager med UV-eksponering (behandlet ull), og 56 dager uten UV-eksponering (nonUV, behandlet ull).

* Viser skade på fiber etter elektronstrålen.

Når man sammenligner bildene av ubehandlede og behandlede ullfibre ser det ut til at den ubehandlede prøven har mer definerte kanter i skjellstrukturen. Dette stemmer overens med teorien om at behandlingen av ull går ut på å bryte ned skjellstrukturen og det ytterste lipidlaget [18]. Derimot kan denne observasjonen også komme av vinkelen mellom fibret og SEM-kameraet, forskjell i lysinnstillinger og individuelle forskjeller mellom fibre i prøvene. Hos de UV-eksponerte ullfiberprøvene er det ikke observert noen poredannelse i fiberoverflaten slik som hos PES og PA. Ullfibrene opptrer heller som mer nedslitte etter lengre eksponeringstid. Fibrene i bildene ved 56 dagers UV-eksponering ser ut til å være mest nedslitt, men igjen kan dette påvirkes av vinkler, i tillegg til at det kan være individuelle forskjeller mellom fibre. UV-eksponerte ullfibre etter 56 dager så ut til å ha fragmentert betydelig, sammenlignet med etter 14 dager. Se Figur 29 og Figur 30. Dette kan komme av en degradering av fibre som går dypere enn hva det ser ut som på SEM-bildene, eller at den endrede teksturen til fibre (nevnt i delkapittel 4.1) kan ha ført til økt friksjon og mekanisk stress på fibre.



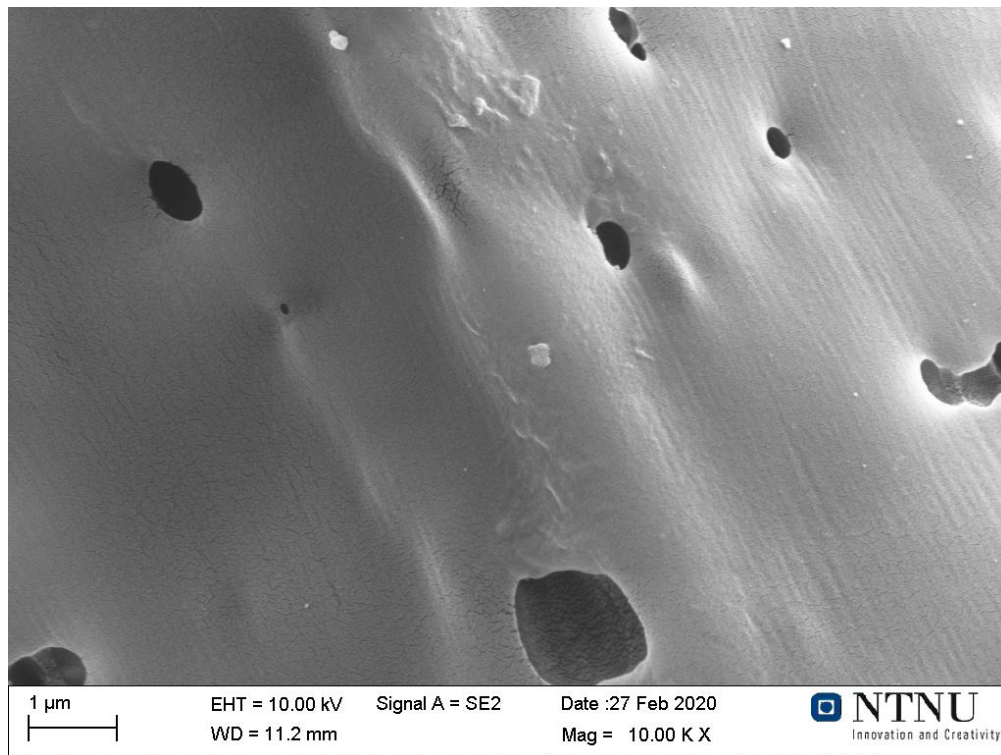
Figur 29: Ull (14d), tatt med Jeol SEM.



Figur 30: Ull (56d). Bilde tatt med Jeol SEM, viser fragmentering av fibre.

4.2.4. POREDANNELSE PÅ FIBRE OBSERVET FRA SEM-BILDER

Poredannelse i fiberoverflaten er som sagt et tegn på degradering [22]. Figur 31 viser et bilde med 10 000x forstørrelse av PA ved 14 dager UV-eksponering. Her ser man tydeligere porene og små sprekker i strukturen. Det antas at dannelsen av sprekker er begynnelser på porer ettersom man også kan se at sprekker befinner seg i porene. Hos både PES og PA var det visuelt lite økning i poredannelse fra 14 til 56 dager. Dette kan skyldes at degraderingen etter hvert begynner å gå mer i dybden på fibrene, og ikke viser like mye endring på fibrenes overflate.



Figur 31: SEM-bilde av PA etter 14 dager UV-eksponering med 10 000x forstørrelse.

PA viser større tegn til degradering enn PES i form av poredannelse. Det kan tenkes at dette kan komme av at PES inneholder flere eller mer effektive UV-absorberende tilsetningsstoffer som beskytter fibrene fra å bli degradert, eller så kan det være at poredannelse ikke er et avgjørende degraderingstegn hos PES.

4.2.5. UTFORDRINGER MED SEM-ANALYSE

Det oppsto komplikasjoner underveis i SEM-analysene ved at fiberprøvene ble skadet av elektronstrålen i Zeiss Field Emission SEM. Polymere er ikke-ledende materiale, og vil da bli ødelagte av elektronstrålen om de ikke er dekt med et materiale som er ledende. I dette prosjektet ble mikrofiberprøvene dekt med et gull-lag som skulle lede vekk elektronene fra å skade selve prøven. Etter SEM-fotografering ble det observert skader på fibrene som mest sannsynlig kom av at gull-laget ikke var homogent eller at det ikke var tykt nok. Dette ble i størst grad observert på ull-fibrene ved bilder på 10 000x forstørrelse. Dette kommer av at elektronstrålen er svært konsentrert og sterk ved denne forstørrelsen, slik at gull-belegget ikke var godt nok til å beskytte prøven. Dette er markert i Figur 28 hos behandlet ull, 0 dager. Det markerte området er resultatet av at det ble tatt et bilde på 10 000x forstørrelse før 2000x. Da dette ble oppdaget ble det bestemt å ta nye bildeserier hos de prøvene hvor ødeleggelsen var synlig, denne gangen uten 10 000x forstørrelse. Dermed ble bilder med 10 000x forstørrelser forkastet fra prosjektet (med unntak av ett).

Ved videre bearbeining av resultatene fra SEM-analysene ble det også bestemt å forkaste bildene som ble tatt med 100x forstørrelse. Grunnen til dette var at denne forstørrelsen ikke ga noe verdifull informasjon som ikke også kunne vises i 500x og 2000x forstørrelsene. Av disse årsakene er ikke bilder med 100x og 10 000x forstørrelser inkludert i bildeseriene ovenfor.

4.3. ANALYSE OG FREMSTILLING AV GC-MS-RESULTATER

Ekstrakter av vannprøver ble analysert med GC-MS i fullscanmodus for såkalt non-target analyse for å identifisere degraderingsprodukter og tilsetningsstoffer som lekker fra fibrene og ut i sjøvannet. For å lette arbeidet med databehandling ble en automatisk algoritme i programmet Agilent Masshunter Unknowns først brukt for å finne forslag til mulige forbindelser ved dekonvolering av massespektre fra kromatogrammene og søk mot databasen NIST17. Se Tabell 7 i Vedlegg 3 for sammenligning av massespekter fra kromatogrammene med massespekter fra databasen NIST17 for et utvalg av stoffer. Det ble foretatt manuell databehandling for å velge ut hvilke av de detekterte stoffene som var mest aktuelle/sannsynlige. Dette utvalget av stoffer er oppgitt i Tabell 8 (for PES), Tabell 10 (for PA) og Tabell 12 (for ull) i Vedlegg 4. Disse tabellene viser en oversikt over hvilke sjøvannsprøver (ekstrakter) dataprogrammet har funnet en match på over 80% i av en forbindelse. I tabellene er det oppgitt en gjennomsnittlig match% med standardavvik og antall prøver.

Semikvantifiserte data (Tabell 4, 5 og 6 i vedlegg 2) ble benyttet for å beregne kumulative, relative konsentrasjoner av de aktuelle forbindelsene. Alle konsentrasjonene er relative, som medfører at de ikke har noen enhet. Kumulative verdier ble beregnet ved å eksempelvis addere verdiene for 14 og 28 dager, for en gitt replikat, for å finne den kumulative verdien for 28 dager. Dette ble vurdert som den mest riktige metoden for å beregne konsentrasjoner etter 28 og 56 dager, da vannprøver ble byttet ut for hvert prøveuttak. Opprinnelig kunne man ha sett på de semikvantifiserte dataene direkte, men ville da ikke ha tatt hensyn til utbyttet av sjøvann ved prøveuttak. I tillegg til kumulative verdier ble det også beregnet en deteksjonsgrense ved bruk av Formel 5 for hver av forbindelsene for å eliminere sannsynlig laboratorieforurensing. Kumulative, relative konsentrasjoner med hensyn til deteksjonsgrenser er vist i Tabell 9 (for PES), Tabell 11 (for PA) og Tabell 13 (for ull) i Vedlegg 4.

Dataprogrammet eliminerer automatisk matcher under 80%, dermed blir enkelte stoffer ikke oppfattet som funnet i match-registeret. Dataprogrammet kan få forstyrrelser av andre liknende stoffer i prøven (som f.eks. nye degraderingsprodukt), som vil si at det er en viss feilmargin å ta hensyn til for om hvor vidt matchen er over 80% eller ikke. I tillegg ble prøvetakingen gjort på den måten at det ble færre fibre i prøverøret for hvert uttak, noe som vil medfølge at mengden av mulig lekkning av tilsetningsstoff eller degraderingsprodukt kan avta. Dette kan også ha bidratt til feilmarginen omtalt ovenfor.

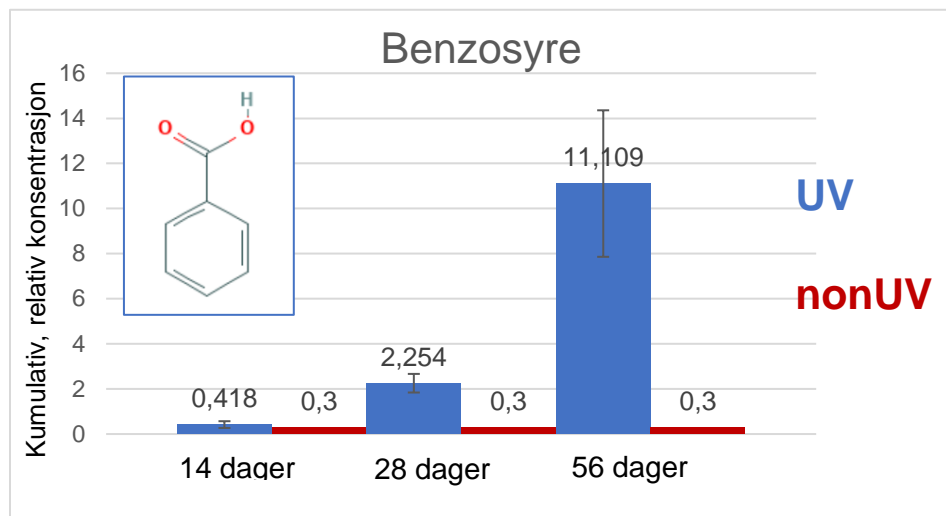
Det ble gjennomført en eliminerings-evaluasjon for å fjerne stoffer som ikke var aktuelle/sannsynlige. Innføringen av deteksjonsgrense var en del av dette. En rekke fettsyrer ble detektert i ekstraktene til alle fibertypene. Ved litteratursøk ble det funnet at fettsyrer (karboksylsyrer) blir brukt i prosessen med å fremstille plastprodukter i den forstand at de opptrer som katalysatorer [56]. Fettsyrer ble derimot eliminert fra tabellene ettersom de kan komme fra menneskelig kontakt og dermed være

laboratorieforurensning. Det ble også gjort funn av noen siloksan-forbindelser som ble eliminert ettersom de mest sannsynlig er blødninger fra den kromatografiske kolonnen, da den stasjonære fasen består av siloksan. Datasystemene detekterte også tetrazol-forbindelser (f.eks. 1-metyl-1H-Tetrazole). Disse forbindelsene er små molekyler med ganske «generiske» massespekter, som vil si at de dukker opp som en match for forbindelser som egentlig er noe annet [57]. Dermed ble disse også eliminert fra tabellene. Den siste gruppen forbindelser som ble eliminert er ftalater. Det ble detektert flere ftalat-forbindelser, men de blir ansett som vanlige laboratorieforurensninger selv om de også brukes som tilsetningsstoffer for plast. Innføringen av deteksjonsgrenser bidro til eliminering av disse ftalat-forbindelsene ettersom de også var til stede i lab-blank-prøvene.

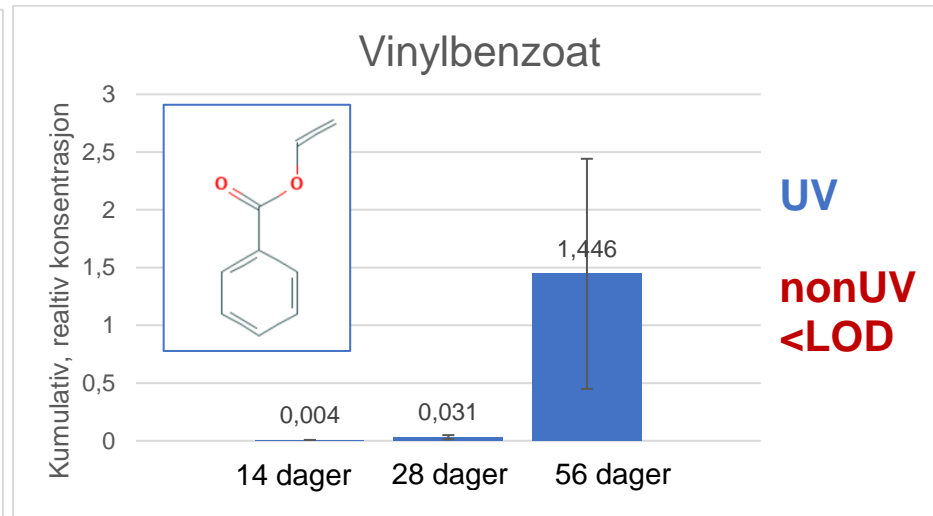
En oversiktlig presentasjon av resultatene for aktuelle stoffer funnet i ekstraktene til de ulike fibertypene er vist i form av grafer. Disse grafene er fremstilt fra konsentrasjonstabellene (Tabell 8, Tabell 10 og Tabell 12) og har dermed også kumulative verdier. Alle strukturer inkludert i dette delkapittelet er hentet fra PubChem[®] (National Library of Medicine) [58].

Kumulative, relative konsentrasjoner av benzosyre, vinylbenzoat, 4-etyl-benzosyre, tereftalsyre, ftalid og 3,3-dimetyl-1(3H)-isobenzofuranon målt i sjøvann fra PES-eksponering er vist i figurene 32 til 37. Kumulative, relative konsentrasjoner av kaprolaktam, N-pentyl-isobutyramid, N-heksyl-akrylamid, 1,8-diazasyklotetradecan-2,7-dion, trimetylaluminium og trietylaluminium målt i sjøvann fra PA-eksponering er vist i figurene 38 til 43. Kumulative, relative konsentrasjoner av kaprolaktam, benzosyre, heksatian og 1,2,4,5-tetratian målt i sjøvann fra ull-eksponering er vist i figurene 44 til 47. I tillegg ligger flere grafer av kumulative, relative konsentrasjoner av stoffene 4-acetyl-benzosyre, 2-formylaksy-1-fenyl-etanon, 1,2-etandiol-monobenzoat og tereftalsyre, isobutyl-metyl-ester i sjøvann fra PES-eksponering, og heksatiapan, lentionin og syklisk oktaatomisk svovel i sjøvann fra ull-eksponering vedlagt i Vedlegg 5 i figurene 49-55.

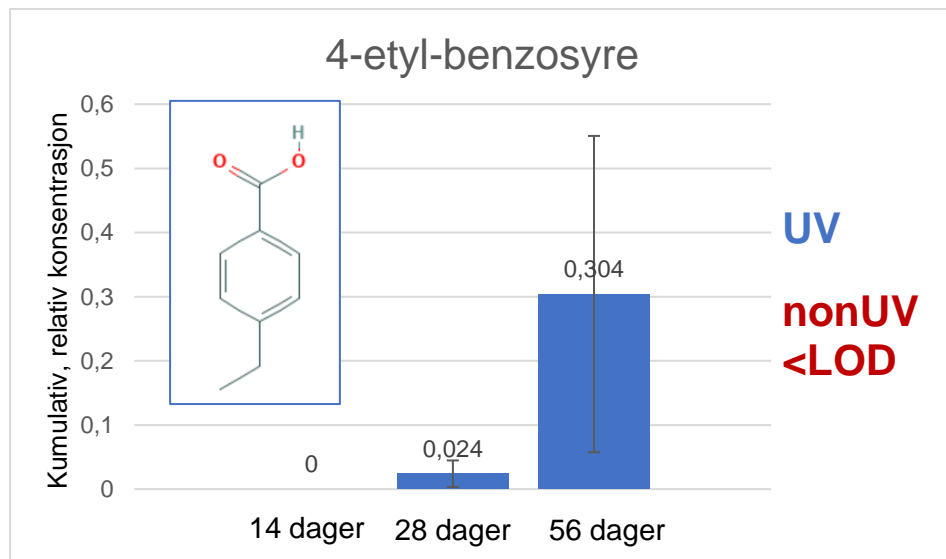
4.3.1. GRAFISK FREMSTILLING AV GC-MS-RESULTATER AV POLYESTER (PES)
 PES, degraderingsprodukt



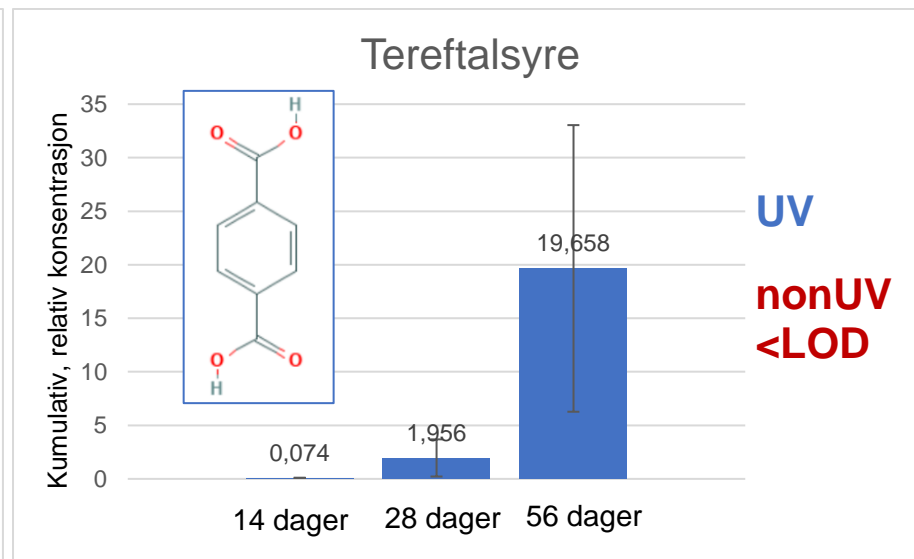
Figur 32: Kumulativ, relativ konsentrasjon av benzosyre i sjøvann under eksponering av PES



Figur 33: Kumulativ, relativ konsentrasjon av vinylbenzoat i sjøvann under eksponering av PES.

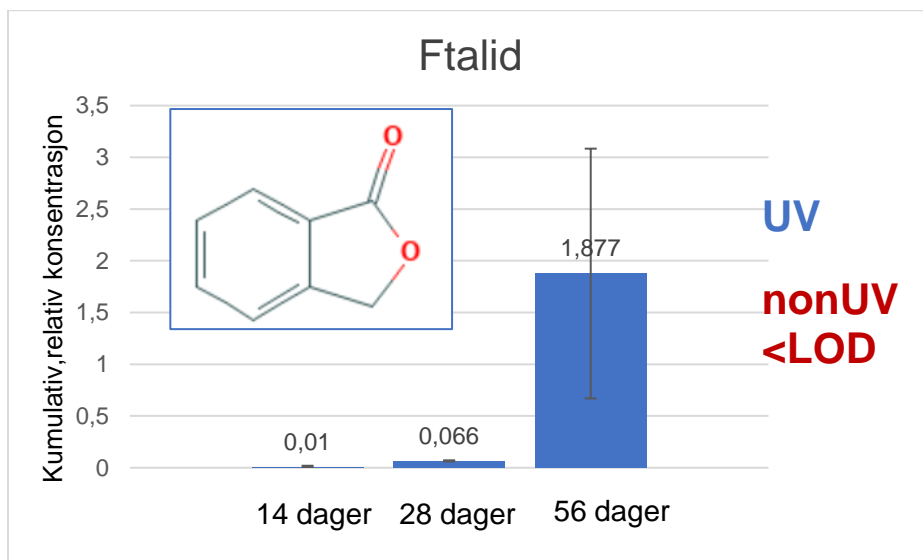


Figur 34: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 4-etyl-benzosyre i sjøvann under eksponering av PES

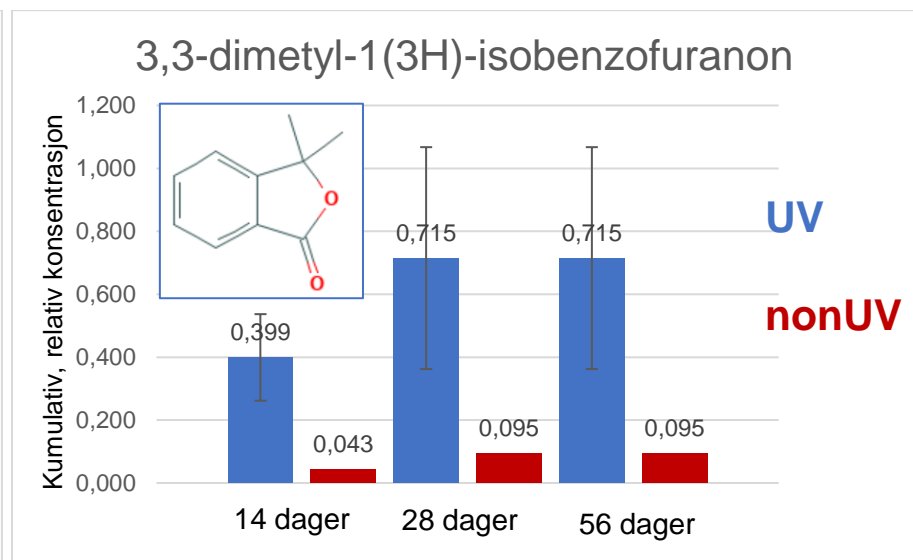


Figur 35: Kumulativ, relativ konsentrasjon av tereftalsyre i sjøvann under eksponering av PES.

PES, tilsetningsstoff



Figur 36: Kumulativ, relativ konsentrasjon av ftalid i sjøvann under eksponering av PES.



Figur 37: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 3,3-dimetyl-1(3H)-isobenzofuranon i sjøvann under eksponering av PES.

Degraderingsprodukter fra PES

Alle degraderingsprodukter vist i figur 32-35 som er identifisert fra PES viser samme trend i økning i kumulativ, relativ konsentrasjon. De har lave konsentrasjoner etter 14 og 28 dager, og øker deretter kraftig etter 56 dager. Denne type økning i konsentrasjon antas å være et tegn på at stoffene er degraderingsproduktet som følge av økt UV-eksponeringstid. Dette kommer nok av at lengre eksponeringstid fører til et større eksponert overflateareal på fibrene på grunn av poredannelse og fragmentering, noe som er med på å øke degraderingshastigheten over tid [22]. Disse stoffene er også valgt ut på grunn av lignende struktur som PES. Ved å se på strukturen til benzosyre (Figur 32) kan det tenkes at bindinger i hovedstrukturen til PES er blitt brutt opp som følge av degradering til å ende opp med strukturen til benzosyre. Det samme gjelder for vinylbenzoat (Figur 33) hvor man kan se at det er blitt dannet en dobbeltbinding som mest sannsynlig kommer av en brutt binding i den opprinnelige strukturen til PES. Den samme antagelsen av brutte bindinger gjelder også for 4-etyl-benzosyre (Figur 34) og 4-acetyl-benzosyre (Figur 49 i Vedlegg 5).

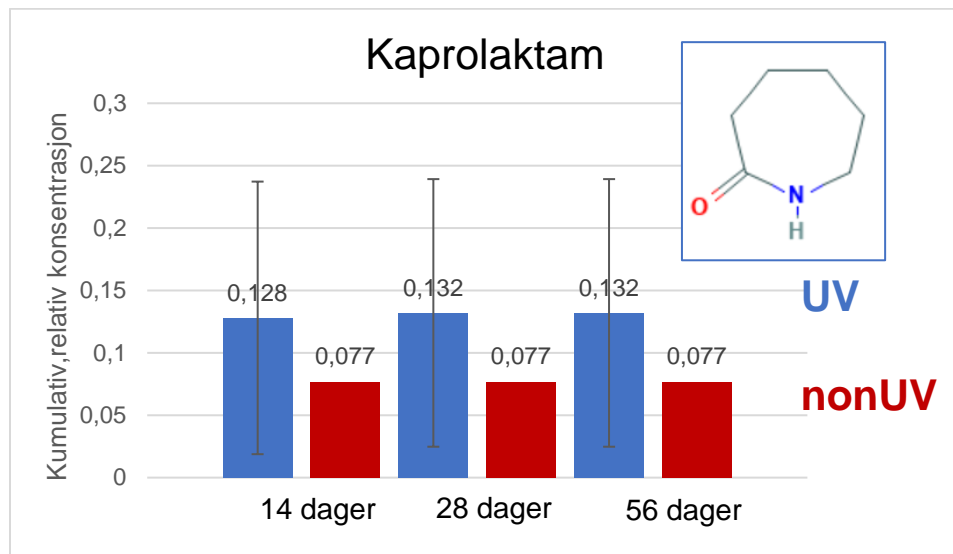
For 4-etylbenzosyre er det blitt tatt hensyn til at datasystemet ikke nødvendigvis kommer frem til den eksakte strukturen til forbindelsene, men at forbindelser med like massespekter kan feiltolkes. Dermed er det blitt antatt at etyl-sidegruppen som man ser i strukturen til stoffet vist i grafen (Figur 34) egentlig sitter ved OH-gruppen, da dette stemmer bedre overens med den opprinnelige strukturen til PES. Med denne antagelsen kan man betrakte dette stoffet som et degraderingsprodukt.

Et annet type degraderingsprodukt som er blitt detektert fra ekstraktet til PES er tereftalsyre (Figur 34). Dette stoffet er startproduktet i prosessen av å fremstille PES [12]. Man kan av den grunn anta at degradering har ført til en reversering av denne prosessen, eller at det her også kan være brudd av bindinger. Det har også blitt funnet et lignende stoff her som heter tereftalsyre, isobutyl-metyl-ester, hvor grafen er vedlagt i Vedlegg 5 (Figur 52). I det samme vedlegget ligger to stoffer til som er antatt å være degraderingsprodukter av PES; 2-formyloksy-1-fenyl-etanon (Figur 50) og 1,2-etandiol-monobenzoat (Figur 51).

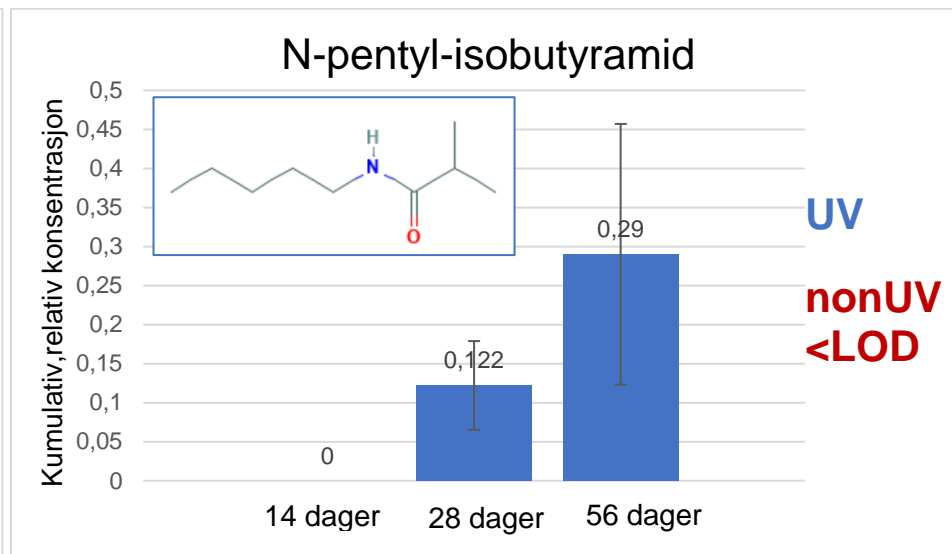
Tilsetningsstoffer fra PES

Hos PES ble det identifisert to laktoner som er presentert i Figur 36 og Figur 37. Laktoner er tidligere nevnt i forbindelse med deres antioksidative egenskaper [27]. Ftalid og 3,3-dimetyl-1(3H)-Isobenzofuranon, kan derfor se ut til å være tilsetningsstoffer. Etter hvert som fibrene til PES brytes ned kan det tenkes at tilsetningsstoffene har lettere ut som følge av økende overflateareal på fibrene. Dette kan sees ved at konsentrasjonene til de to laktonene øker over tid.

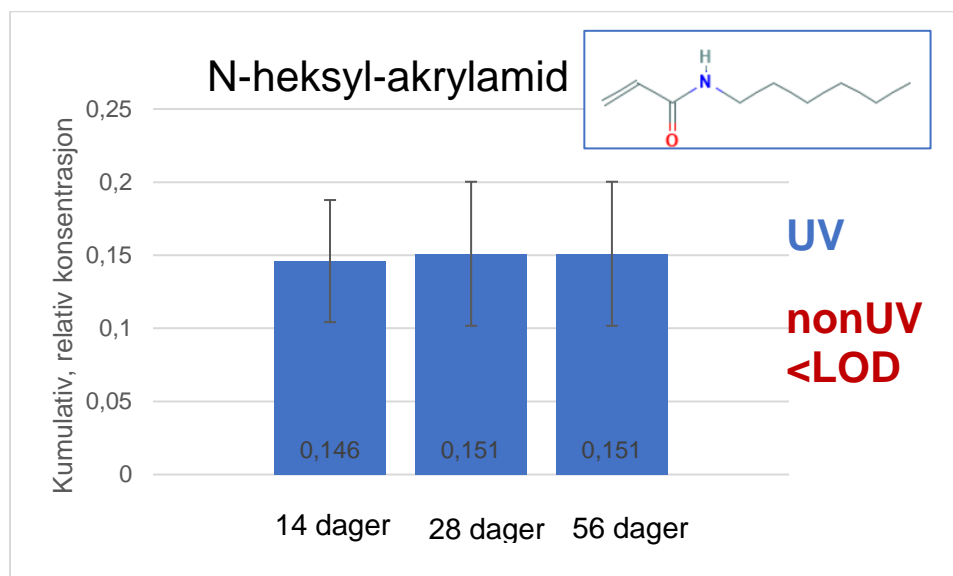
4.3.2. GRAFISK FREMSTILLING AV GC-MS-RESULTATER AV POLYAMID (PA)
 PA, degraderingsprodukt



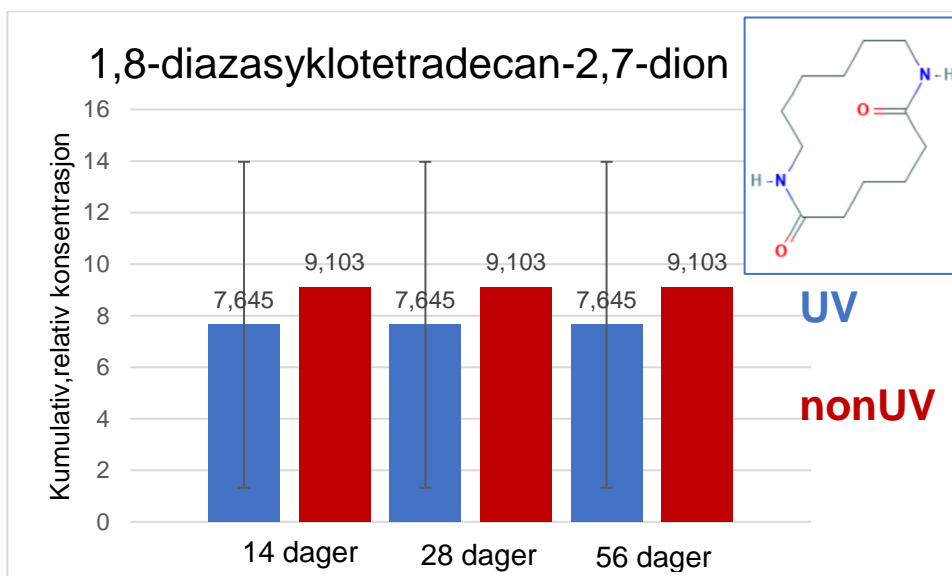
Figur 38: Kumulativ, relativ konsentrasjon av kaprolaktam i sjøvann under eksponering av PA.



Figur 39: Kumulativ, relativ konsentrasjon av N-pentyl-isobutyramid i sjøvann under eksponering av PA.

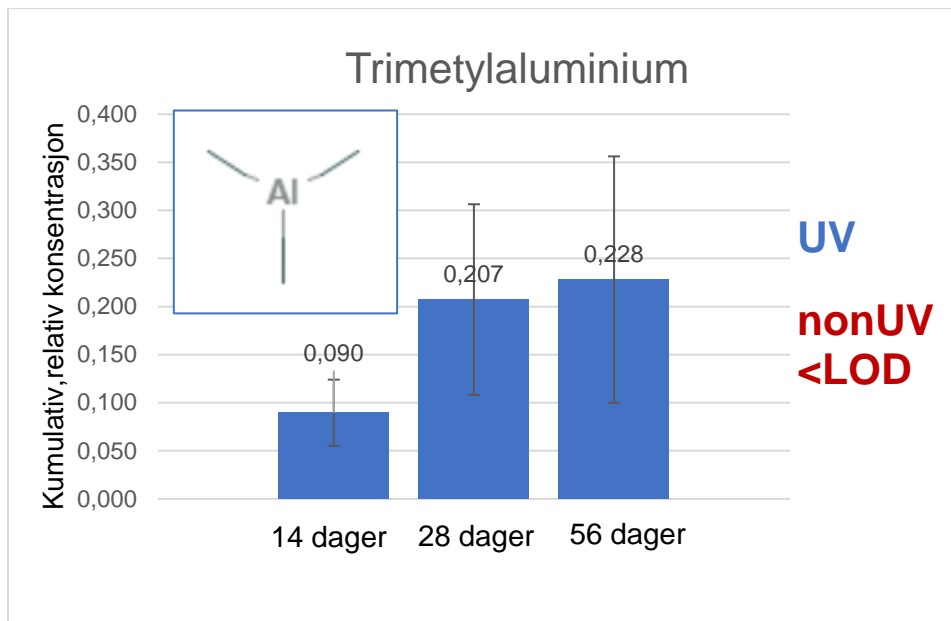


Figur 40: Kumulativ, relativ konsentrasjon av N-heksyl-akrylamid i sjøvann under eksponering av PA.

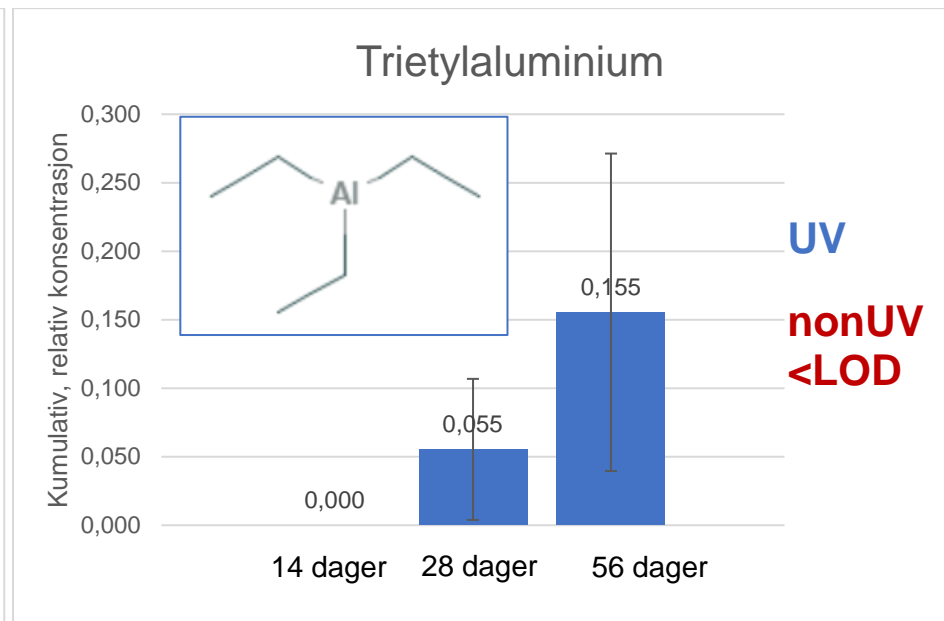


48 Figur 41: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 1,8-diazasyklotetradecan-2,7-dion i sjøvann under eksponering av PA.

PA, tilsetningsstoff



Figur 42: Kumulativ, relativ konsentrasjon av trimetylaluminium i sjøvann under eksponering av PA.



Figur 43: Kumulativ, relativ konsentrasjon av trietylaluminium i sjøvann under eksponering av PA.

Degraderingsprodukter fra PA

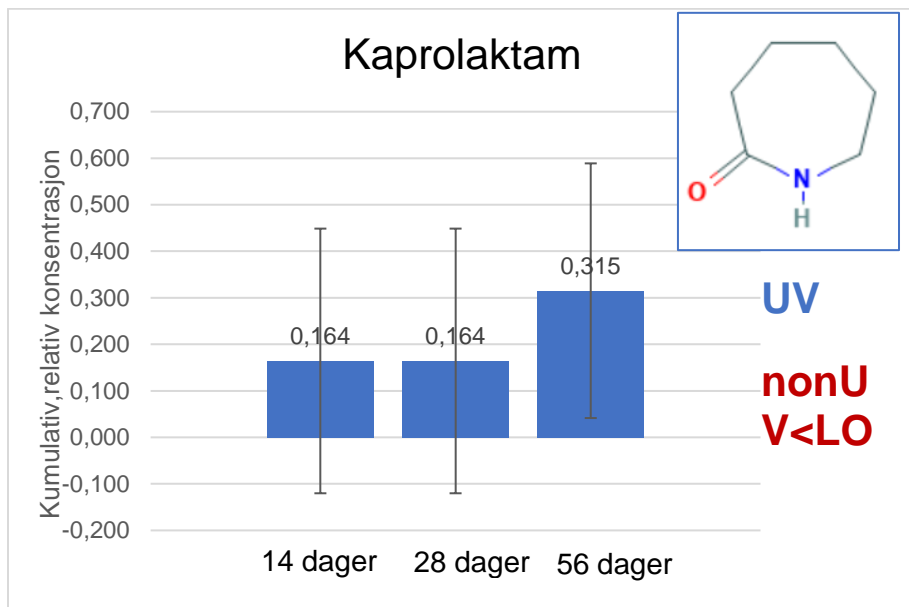
Som nevnt tidligere er kaprolaktam startproduktet i produksjonen av PA [16]. Da dette stoffet ble detektert var det først antatt å være et degraderingsprodukt av PA, altså at prosessen av å fremstille PA hadde reversert seg som en form av degradering. Når man ser på grafen for kaprolaktam i PA (Figur 38) er det ingen økning i kumulativ, relativ konsentrasjon. Dermed kan man heller anta at dette stoffet er residens fra produksjonsprosessen som er blitt vasket av i sjøvannet tidlig i forsøket (ved 14 dager).

Antatte degraderingsprodukter fra PA viser ikke samme trend som de som ble identifisert fra PES hvor konsentrasjonene økte over tid. N-pentyl-Isobutyramid (Figur 39) viser en økning over tid og kan ansees som et degraderingsprodukt, mens N-heksyl-akrylamid (Figur 40) og 1,8-diazasyklotetradecan-2,7-dion (Figur 41) i stor grad kun finnes etter 14 dager, slik som kaprolaktam. Man kan derfor vurdere muligheten for at stoffene som viser liten eller ingen økning over tid er biprodukter fra produksjonen av PA, og på samme måte som kaprolaktam har blitt vasket av tidlig i eksponeringsprosessen. Man ser også at 1,8-diazasyklotetradecan-2,7-dion (Figur 41) har høyere konsentrasjoner i nonUV-prøvene enn i de UV-eksponerte. Ingen av degraderingsproduktene fra PES viste denne tendensen. Dette forsterker mistanken om at denne forbindelsen er et biprodukt i stedet for et degraderingsprodukt.

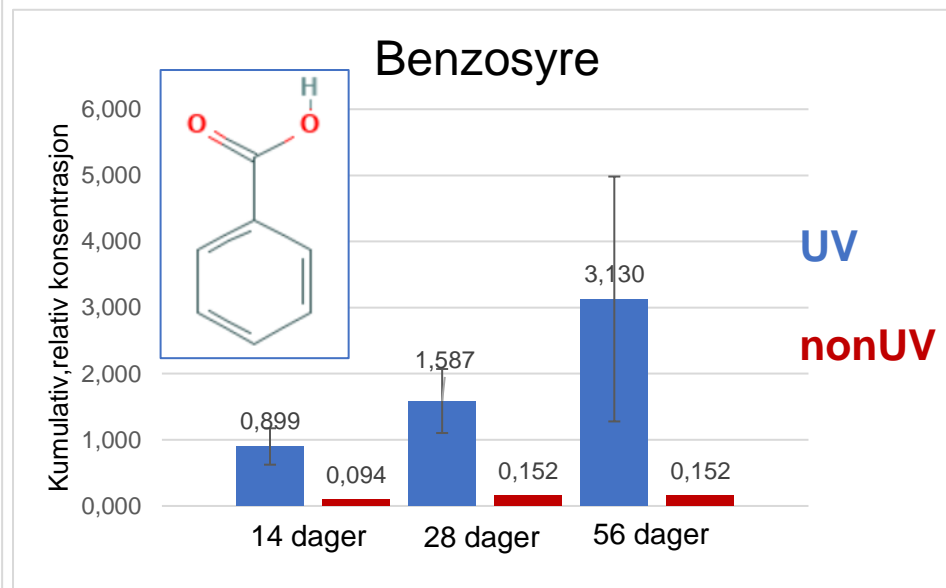
Tilsetningsstoffer fra PA

Trimetyl- og trietylaluminium (Figur 42 og Figur 43) ble identifisert i ekstrakt fra PA. Disse er oppgitt å ha katalyserende egenskaper, og kan ha blitt brukt i produksjonsprosessen fra fremstillingen av PA [59]. Ettersom konsentrasjonen av disse stoffene øker over tid, kan det tyde på at de er tilsetningsstoffer som lekker ut av fibrene som følge av degradering av PA. Det ble i tillegg detektert en benzotriazol i ekstraktet fra PA (5-metyl-1H-benzotriazol), som er nevnt tidligere å være et UV-stabiliserende tilsetningsstoff hos plastprodukter. Dette stoffer er oppgitt i Tabell 10 i Vedlegg 4, og ble kun funnet i nonUV-prøvene ved 14 og 28 dager, noe som tilsier at det er et UV-stabiliserende tilsetningsstoff som selv blir brutt ned som følge av UV-eksponering.

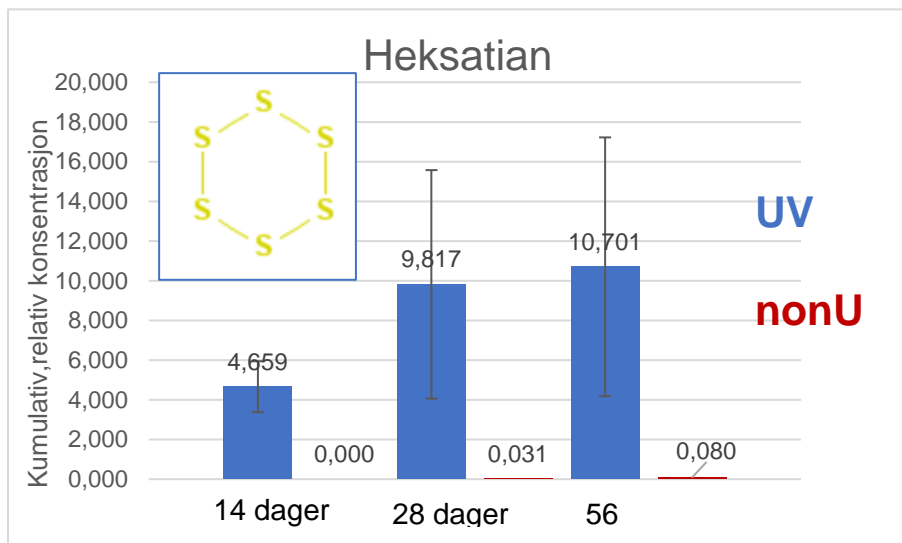
4.3.3. GRAFISK FREMSTILLING AV GC-MS-RESULTATER AV ULL Ull (behandlet), degraderingsprodukt



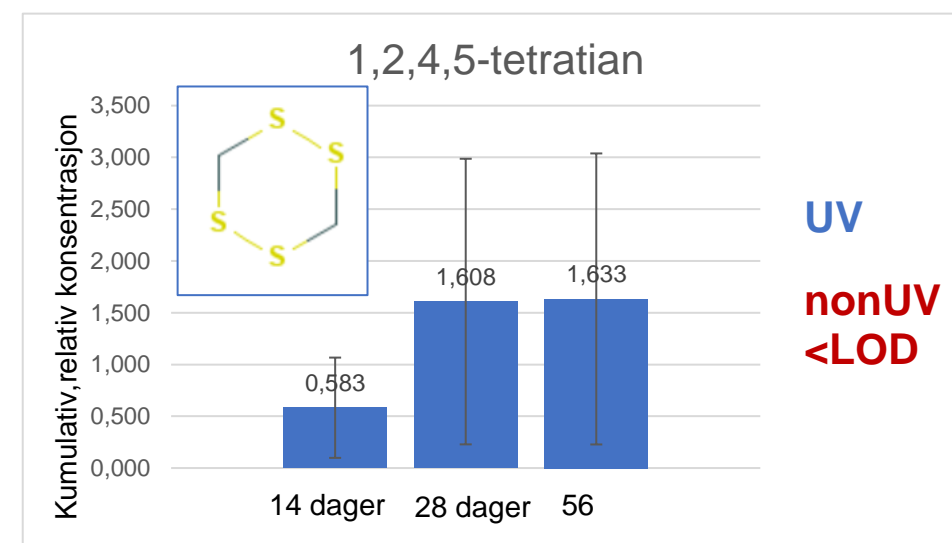
Figur 44: Kumulativ, relativ konsentrasjon av kaprolaktam i sjøvann under eksponering av ull.



Figur 45: Kumulativ, relativ konsentrasjon av benzosyre i sjøvann under eksponering av ull.



Figur 46: Kumulativ, relativ konsentrasjon av heksatian i sjøvann under eksponering av ull.



Figur 47: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 1,2,4,5-tetratian i sjøvann under eksponering av ull.

Degraderingsprodukter fra ull

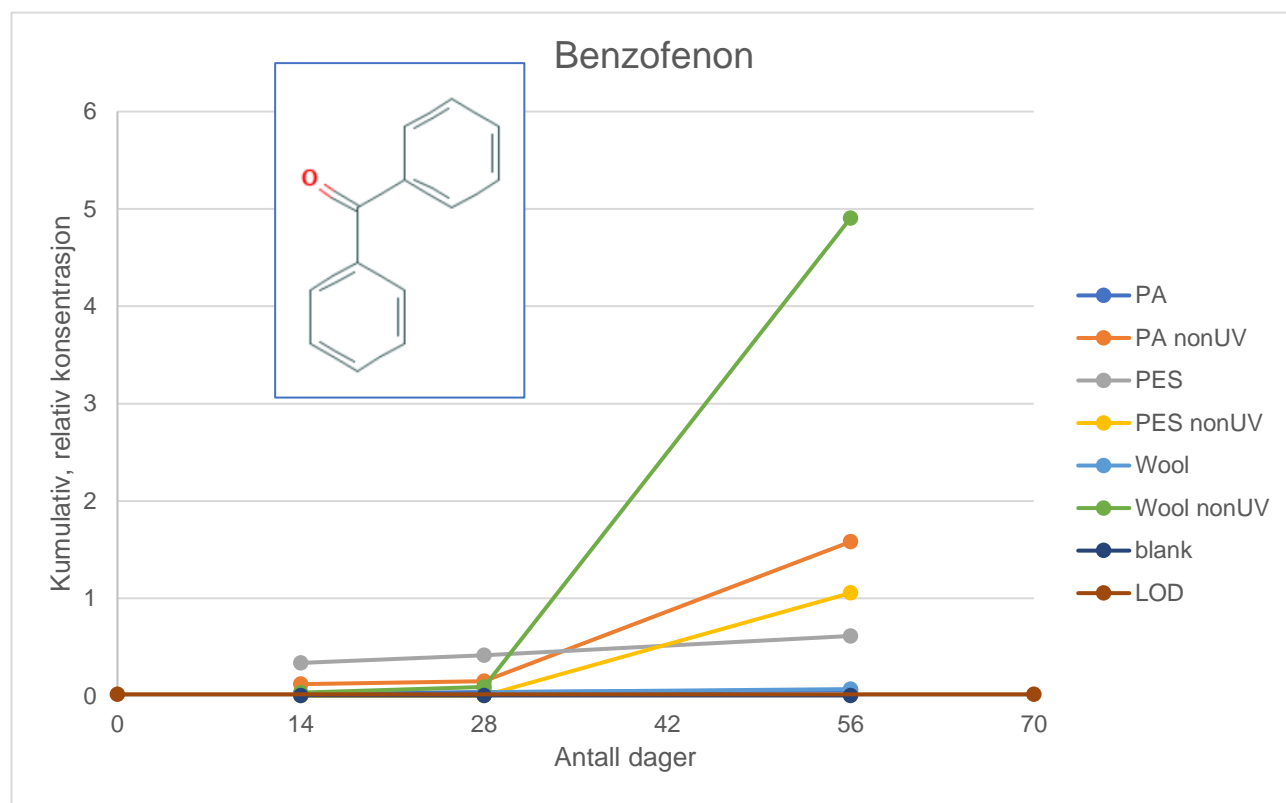
I dette prosjektet blir det behandlede ullfibre analysert. Behandlede ullfibre er dekket med et lag av polymer for å gjøre dem mer slitesterke [21]. Før prosjektstart var det ikke kjent hvilken type polymer dette var. Det er i tillegg lite data på hvilke polymere som oftest blir brukt for behandling av ull. Ettersom vi i dette prosjektet har funnet konsentrasjoner av kaprolaktam (Figur 44), startproduktet i produksjon av PA [16], så kan det antas at disse ullfibrene er dekt av PA. Det er også blitt funnet benzosyre (Figur 45), som kan være et degraderingsprodukt fra PES. Dette kan enten tyde på at ullfibrene er dekt med en polymerblanding av PA og PES, eller at benzosyre er et tilsetningsstoff eller en prosessrelatert reagens. Begge grafene øker med økende eksponeringstid, noe som tyder på degraderingsprodukter.

I ullfibrene ble også funnet en rekke svovelforbindelser. Disse antas å være degraderingsprodukt fra aminosyren cystein som inneholder disulfidbindinger. 1,2,4,5-tetrathian er tidligere funnet å være en flyktig komponent fra cystein [54]. Grafene til disse svovelforbindelsene øker med økende eksponeringstid, som støtter teorien om at det er degraderingsprodukter (Figur 46 og Figur 47). Grafer til flere svovelforbindelser er vedlagt i Vedlegg 5, dette gjelder for heksatiepan (Figur 53), lentionin (Figur 54) og syklisk oktaatomisk svovel (Figur 55).

Tilsetningsstoffer fra ull

Det ble i dette prosjektet ikke funnet spesifikke tilsetningsstoffer for ullfibrene, men det ble detektert både fettsyrer og ftalat-forbindelser. Fettsyrene kan tenkes være degraderingsprodukter fra ullfibre ettersom ullfibrene har et indre og ytre lipidlag. Ftalatforbindelser er kjent for å være gode myknere. Både fettsyrer og ftalater ble derimot detektert i blankprøver, noe som gjorde at de ble vurdert som sannsynlig forurensing.

Tilsetningsstoff felles for alle fibertyper



Figur 48: Kumulativ, relativ konsentrasjon av benzofenon fra ekstrakter av alle fibertyper, med deteksjonsgrense (LOD), og lab-blankprøver.

Benzofenon er et UV-stabiliserende tilsetningsstoff som har sin hensikt å beskytte platen fra å bli nedbrutt av UV-stråling ved å selv bli brutt ned [26a]. Dette kan sees fra Figur 48 som viser høyest relativ konsentrasjon i nonUV-prøvene. Ved at stoffet nesten kun er til stede i disse prøvene viser det til at den er blitt brutt ned i prøvene som er blitt UV-eksponerte. I dette prosjektet var benzofenon den eneste forbindelsen funnet i ekstrakter fra alle fibertyper som man med sikkerhet kan si at er et tilsetningsstoff.

4.4. RESULTATER FRA SEM OG GC-MS SETT I SAMMENHENG

PA viste signifikant poredannelse etter UV-eksponering, sammenlignet med PES som ikke viste like mye. Ull-fibrene så ut til å få en mer «nedslitt» skjellstruktur etter UV-eksponering. Det ble derimot ikke funnet noen poredannelse på ull-fibrene slik som hos polymerne, men de så likevel ut til å ha fragmentert.

I prosjektet til Sait (2019) ble lengden på fibre målt og sammenlignet etter 5 og 9 måneders eksponering [4]. Her viste resultatene at PES fragmenterte i større grad enn PA etter 9 måneder, selv om PA utseendemessig så ut til å ha gjennomgått større grad av degradering på grunn av mer porer i strukturen. Dette kan tyde på at degraderingen av PES er større enn det den ser ut til på SEM-bildene, ved at degraderingen går mer i dybden enn bildene gir uttrykk for. Man kan dermed si at degraderingen hos PES visuelt opptrer annerledes enn hos PA ved at fragmentering er et større degraderingstegn enn poredannelse. Andre resultater som støtter opp om dette er at degraderingsproduktene fra PES ble funnet i betydelig høyere relative konsentrasjoner enn hos PA. For eksempel målte tereftalsyre fra PES en kumulativ, relativ konsentrasjon på 19,7, mens 1,8-diazasyklotetradecan-2,7-dion fra PA er stoffet med høyest kumulativ, relativ konsentrasjon på 7,6. Dette kan også komme av at komponenter fra PA kan være mer flyktige, slik at de har dampet av under oppkonsentreringen eller underveis i prøveopparbeidingen. Standardavvikene for de relative, kumulative konsentrasjonene var relativt høye; ofte nesten like høye som konsentrasjonen selv. Dette viser at tallene har stor spredning i verdi mellom parallellene.

Sett i et større perspektiv kan man ut ifra resultatene fra dette prosjektet diskutere hvilke miljøkonsekvenser som kan komme av UV-degradering av mikroplastfibre. De mest bekymringsverdige miljøkonsekvensene vil nok være utslippet av degraderingsprodukter og tilsetningsstoffer som kan være giftige for liv i marint miljø. Organismer kan konsumere og ta opp disse giftige stoffene, og videreføre dem via matkjeden til større dyr og etter hvert til mennesker [9].

På en måte kan man se på UV-degradering av mikroplastfibre som positivt for miljøet. Sollyset er med på å fjerne mikrofibrene fra miljøet ved å bryte dem ned. Mikroplastfibrene kan med bidrag av flere degraderingsprosesser, og mikroorganismer, brytes helt ned til CO₂ som inkorporeres i marine biomasser [25]. På en annen side kreves det abiotisk degradering før mikroorganismer skal kunne gjennomføre fullstendig degradering. Frem til dette stadiet kan mikroplastfibrene være skadelig for organismer ved inntak. Det kan derfor diskuteres om en hurtig degradering er ønskelig for å minke den abiotiske degraderingsfasen. En hurtigere degradering av plastmaterialer vil senke levetiden, og muligens føre til et økt forbruk.

4.5. ANBEFALINGER FOR VIDERE ARBEID

Ved videre arbeid kan man vurdere å ha egne paralleller for prøver som blir eksponert i 28 og 56 dager. Dette for å unngå at sjøvann blir byttet ut ved prøveuttak, og for å unngå at det blir færre fibre i prøverørene etter prøveuttak. Etter to uker ble også frekvensen på ristingen av prøverørene lavere, noe som kan ha gitt ujevn eksponering av fibre. I dette prosjektet var ikke fibre som ble benyttet steriliserte. Ved videre arbeid kan man vurdere å bruke sterile fibre for å unngå potensiell biodegradering av fibre.

For en mer nøyaktig GC-MS-analyse kunne man ha benyttet standarder og kalibratorer spesifikke til forbindelser som var i fokus i oppgaven, som kjente tilsetningsstoffer og sannsynlige degraderingsprodukter. Dette er noe som kan benyttes ved videre arbeid på lignende område for å gi sikrere resultater og for å kunne regne tilbake til reelle konsentrasjoner. Derfra kan man sammenligne konsentrasjonene med grenseverdier satt for marine miljø, og se på hvordan eventuelle økte konsentrasjoner påvirker marint liv. Det finnes også mer sensitive metoder, som GS-MS/MS, som kan gi mer nøyaktige resultater. I tillegg kan man vurdere å gjennomføre forsøk med flere paralleller for å minke verdien av standardavvikene, noe som vil øke nøyaktigheten og repeterbarheten av undersøkelsen.

For videre arbeid kan man vurdere å bruke resultatene for å se nærmere på hvilke miljøkonsekvenser UV-degradering av mikroplastfibre kan forårsake. Man kan se på det helhetlige økosystemet, og undersøke hvordan degraderingsprodukter og tilsetningsstoffer funnet i dette prosjektet akkumuleres i organismer. Det kan også være interessant å se på hvordan dette forplantes videre i matkjeden og hvilke helse- og miljøutfordringer det bringer med seg.

UV-strålingen fra sollyset kan bidra til fullstendig degradering av mikroplastfibre til CO₂ inkorporert i biomasser [25]. Det kan være interessant å undersøke hvor stor andel av mikroplastfibre som brytes helt ned og hvor lang tid dette tar. I tillegg kan man se på endringen i biomassen, og om det er noen konsekvenser av en økning i CO₂-innhold. Disse dataene kan man deretter sette i miljøperspektiv og vurdere om det kan være ønskelig å bidra til å fremme denne fullstendige degraderingen. Dette kan gjøres enten ved å begrense innhold av stabiliserende tilsetningsstoffer eller ved å tilsette stoffer som kan hjelpe til med degraderingen. Dette må da balanseres med forbrukervenligheten og levetiden av produktet.

KONKLUSJON

I dette prosjektet ble det undersøkt hvordan UV-stråling bidrar til degraderingen av mikrofibere av PES, PA og semi-syntetisk ull i sjøvann. Mikrofibrene ble UV-eksponert i 14, 28 og 56 dager. Endring på fiberoverlaten som følge av degradering ble undersøkt ved hjelp av et elektronmikroskop (SEM). I tillegg ble det undersøkt hvilke degraderingsprodukter og tilsetningsstoffer som lekket ut av fibrene og havnet i sjøvannet, ved at sjøvannsprøvene ble ekstrahert og analysert ved hjelp av GC-MS med en non-target-tilnærming.

Fra SEM ble det observert poredannelse hos PES og PA som følge av UV-eksponeringen. Poredannelse på fiberoverflaten til polymere er et tegn på degradering [22]. Ullfibrene viste ingen poredannelse, men viste tegn til en mer nedslitt ytre skjellstruktur og fragmentering etter 56 dager. PA viste mer poredannelse enn PES, men til gjengjeld ble det detektert flere degraderingsprodukter og tilsetningsstoffer med høyere relative konsentrasjoner hos PES. Dette kan tyde på at degraderingen går mer i dybden på fibret enn det gis uttrykk for i SEM-bildene.

Degraderingsprodukter detektert fra GC-MS hos PES er benzosyre, vinylbenzoat, 4-etyl-benzosyre og tereftalsyre. Disse degraderingsproduktene viste økende kumulativ, relativ konsentrasjon ved økende eksponeringstid. Mens identifiserte tilsetningsstoffer er ftalid og 3,3-dimetyl-1(3H)-Isobenzofuranon, som faller under en gruppe tilsetningsstoffer kalt laktoner, som har antioksidierende egenskaper [27].

Fra PA ble blant annet kaprolaktam, N-heksyl-akrylamid og 1,8-diazasyklotetradecan-2,7-dion identifisert. Disse stoffene er antatt å ha blitt vasket av fra fibret tidlig i eksponeringstiden, og er derimot ikke direkte degraderingsprodukter ettersom den kumulative, relative konsentrasjonen ikke økte over tid. Et identifisert degraderingsprodukt hos PA som hadde økende konsentrasjon er N-pentyl-isobutyramid. Identifiserte tilsetningsstoffer er trimetyl- og trietylaluminium som også viste økende konsentrasjon over tid. Det ble også identifisert en benzotriazol som er et sannsynlig tilsetningsstoff.

Degraderingsprodukter fra ullfibrene var i hovedsak en rekke svovelforbindelser som heksatian og 1,2,4,5-tetratian, disse kommer mest sannsynlig fra aminosyren cystein [54]. Det ble også identifisert kaprolaktam og benzosyre hos ull, noe som kan tyde på at behandlingen av ullfibrene gikk ut på å dekke dem med en polymerblanding av PA og PES, eller bare PA dersom benzosyre i stedet er et tilsetningsstoff [21].

Tilsetningsstoffet benzofenon ble identifisert i sjøvannsprøvene til alle fibertypene. Benzofenon er et UV-stabiliserende tilsetningsstoff som selv blir brutt ned ved UV-eksponering istedenfor polymeren [26a]. Dette ble bekreftet ved at stoffet nesten kun var til stede i de ikke-eksponerte prøvene.

I dette prosjektet kan man konkludere med at UV-stråling av mikroplastfibre i sjøvann fører til både synlig degradering som kunne observeres med SEM-analyser, og ikke-synlig degradering som ble observert med GC-MS-analyser. Synlig degradering var poredannelse på fiberoverflater, fragmentering og nedslitt overflatestruktur. Ikke-synlig degradering var utslipp av de omtalede degraderingsproduktene og tilsetningsstoffene som lekket fra fibrene ut i sjøvannet.

REFERANSELISTE

- [1] Geyer, R. «Production, use, and fate of all plastics ever made,» *Science Advances*, nr. 3, 19 Juli 2017.
- [2] Buchanan, J. B., «Pollution by synthetic fibres,» *Marine Pollution Bulletin*, nr. 2, pp. 23-23, Februar 1971.
- [3] Booth, A. M., Kubowicz, S., Beegle-Krause, C., Skancke, J., Nordam, T., Landsem, E., Throne-Holst, M. og Jahren, S. «Microplastic in global and Norwegian marine environments: Distributions, degradation mechanisms and transport,» SINTEF/Miljødirektoratet, Trondheim, 2017.
- [4] Sait, S. L. «Characterisation of microplastic fibres and their degradation under environmental conditions,» Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2019.
- [5] GESAMP, «Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment (part 1),» IMO, 2015.
- [6] Almroth, B. M. C., Åström, L., Roslund, S., Petersson, H., Johansson, M. og Persson, N., «Quantifying shedding of synthetic fibers from textiles; a source of microplastics released into the environment,» *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1191-1199, 28 Oktober 2017.
- [7] Barrows, A. P. W., Cathey, S. E. og Petersen, C. W. «Marine environment microfiber contamination: Global patterns and the diversity of microparticle origins,» *Environmental Pollution*, pp. 275-284, Juni 2018.
- [8] Napper, E. A. og Thompson, R.C. «Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions,» 2016.
- [9] Bayo, J., Olmos, S. og Lopez-Castellanos, J. A. A. «Microplastics and microfibers in the sludge of a municipal wastewater treatment plant,» *International Journal of Sustainable Development and Planning*; Southampton, pp. 812-821, 30 September 2016.
- [10] Løf, M og Sjølund, H. «Effects of microplastics on marine life,» Baltic Sea Center, 8 Mai 2017. [Internett]. Available: <https://balticeye.org/en/pollutants/microplastics-in-marine-animals/>. [Funnet 25 Mars 2020].
- [11] Ploszajski, A. «Polyester,» *Materials World*, pp. 60-62, November 2014.
- [12] The Essential Chemical Industry - online, «Polyesters,» 25 August 2016. [Internett]. Available: <https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyesters.html>. [Funnet 21 Februar 2020].

- [13] Wolfe, A. J. «Nylon: A Revolution in Textiles,» Science History Institute, 2 Oktober 2008. [Internett]. Available: <https://www.sciencehistory.org/distillations/nylon-a-revolution-in-textiles>. [Funnet 30 Mars 2020].
- [14] Polymer Database, «POLYAMIDE FIBERS (NYLON),» CROW, 2015. [Internett]. Available: <https://polymerdatabase.com/Fibers/Nylon.html>. [Funnet 16 April 2020].
- [15] Deopura, B. L. og Padaki, N. V. «Synthetic Textile Fibres: Polyamide, Polyester and Aramid Fibres,» i Textiles and Fashion - Materials, Design and Technology, Woodhead Publishing Series in Textiles, 2014, pp. 97-114.
- [16] ACS, «Caprolactam,» ACS, 19 September 2016. [Internett]. Available: <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/c/caprolactam.html>. [Funnet 30 Mars 2020].
- [17] The Essential Chemical Industry - online, «Polyamides,» 8 November 2018. [Internett]. Available: <https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyamides.html>. [Funnet 21 Februar 2020].
- [18] Simpsons, W. S. og Crawshaw, G. H. «Chapter 3: Fibre morphology,» i Wool: Science and technology, Cambridge , Woodhead Publishing Limited, 2002, pp. 60-67.
- [19] Ward, C., «Unravelling the structure of the wool fibre and other keratins,» CSIROpedia, 20 Mars 2011. [Internett]. Available: <https://csiropedia.csiro.au/wool-fibre-structure/>. [Funnet 11 Mars 2020].
- [20] YarnSub, «Superwash and its alternatives,» YarnSub, [Internett]. Available: <https://yarnsub.com/articles/fibers/superwash>. [Funnet 20 April 2020].
- [21] Devold, «Devold,» [Internett]. Available: <https://www.devold.com/nb-NO/om-devold/var-fabrikk/grundig-forarbeid/grundig-forarbeid---bilde-2/1466/3707/>. [Funnet 4 Februar 2020].
- [22] Gewert, B., Plassmann, M. M. og MacLeod, M., «Royal Society of chemistry - Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment,» 2015. [Internett]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/EM/C5EM00207A#!divAbstract>. [Funnet 18 Februar 2020].
- [23] Hjermand, D. Ø., Semb-Johansson, A. og Halleraker, J. H., «Abiotisk,» Store norske leksikon, 12 Mars 2020. [Internett]. Available: <https://snl.no/abiotisk>. [Funnet 25 Mars 2020].
- [24] Stenseth, N. C., «Biotisk,» Store Norske Leksikon, 27 April 2018. [Internett]. Available: <https://snl.no/biotisk>. [Funnet 25 Mars 2020].

- [25] Andrady. A. L., «Microplastics in the marine environment,» *Marine Pollution Bulletin*, pp. 1596-1605, August 2011.
- [26] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. og Crouch, S. R., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9. red., Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2014.
- a: «Molecular Absorption Spectrometry», pp. 722-759
- b: «Molecular Fluorescence Spectroscopy», pp.760-771
- c: «Random Errors in Chemical Analysis», pp. 93-122
- [27] Marturano, V., Cerruti, P. og Ambrogi, V., «Polymer Additives,» i *Polymer Engineering*, Berlin, de Gruyter, 2017, pp. 139-170.
- [28] Gryn'ova, G., Coote, M. L. og Hodgson, J. L., «Revising the mechanism of polymer autooxidation,» *Organic and biomolecular chemistry*, pp. 480-490, november 2012.
- [29] Institutt for biovitenskap, «Monomer,» Universitetet i Oslo, 4 Februar 2011. [Internett]. Available: <https://www.mn.uio.no/ibv/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/m/monomer.html>. [Funnet 25 Mars 2020].
- [30] Speight, J. G., «Hydrolysis,» 2018. [Internett]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/hydrolysis>. [Funnet 19 Mars 2020].
- [31] Polymerdatabase, «Polymer Properties Database,» CROW, 2015. [Internett]. Available: <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Tm%20C.html>. [Funnet 23 Mars 2020].
- [32] Kyrikou, I. og Briassoulis, D., «Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review,» *Journal of Polymers and the Environment*, pp. 127-130, oktober 2007.
- [33] Kyoung, Y. S., Hong, S. H., Jang, M. og et.al, «Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type,» 2 Mars 2017. [Internett]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.6b06155#>. [Funnet 23 Mars 2020].
- [34] Reid, A. M., «An investigation into possible sources of phthalate contamination in the environmental analytical laboratory,» *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, nr. 87, pp. 125-133, 2 Februar 2007.
- [35] Kriek, E., «Carcinogenesis by aromatic amines,» *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Cancer*, nr. 2, pp. 177-203, 9 september 1974.

- [36] Gijssman, P. og Gitton, M., «Hindered amine stabilisers as long-term heat stabilisers for polypropylene,» *Polymer Degradation and Stability*, nr. 66, pp. 365-371, Desember 1999.
- [37] Wagner, C., «Bisphenol A,» *Food Packaging Forum*, 11 Mars 2014. [Internett]. Available: <https://www.foodpackagingforum.org/food-packaging-health/bisphenol-a>. [Funnet 16 April 2020].
- [38] Chen, T., «Degradable polymers from ring-opening polymerization of α -angelica lactone, a five-membered unsaturated lactone,» *Polymer Chemistry*, nr. 5, 24 Februar 2011.
- [39] Thermo Fisher Scientific, «Piperidine, Pure, Fisher Chemical,» Fisher Scientific, 2020. [Internett]. Available: <https://www.fishersci.ie/shop/products/piperidine-pure-2/p-7073396>. [Funnet 26 Mai 2020].
- [40] Store Norske Leksikon, «Quencher,» 20 februar 2018. [Internett]. Available: <https://snl.no/quencher>. [Funnet 24 mars 2020].
- [41] Alariqi, S. A. S., Kumar, P. A., Rao, B. S. M., Tevtia, A. K. og Singh, R. P., «Stabilization of γ -sterilized biomedical polyolefins by synergistic mixtures of oligomeric stabilizers,» *Polymer Degradation and Stability*, pp. 2451-2464, oktober 2006.
- [42] Atkins, T. og Escudier, M., «Oxford reference - A Dictionary of Mechanical Engineering,» Oxford University Press, 2019. [Internett]. Available: <https://www.oxfordreference.com/view/10.1093/acref/9780198832102.001.0001/acref-9780198832102-e-9696>. [Funnet 21 Januar 2020].
- [43] Nano Science Instruments , «Scanning Electron Microscopy,» Nano Science, [Internett]. Available: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>. [Funnet 22 Januar 2020].
- [44] Luyk, E., «Sputter coating for SEM: How this sample preparation technique assists your imaging,» Thermo Fisher Scientific, 26 Desember 2019. [Internett]. Available: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/sputter-coating-for-sem-how-this-sample-preparation-technique-assists-your-imaging/>. [Funnet 30 Januar 2020].
- [45] Lundanes, E., Reubsæet, L. og Greibrokk, T., *Chromatography: Basic Principles, Sample Preparations and Related Methods*, Weinheim: Wiley-VCH, 2014.
- a: «Sample Preparation», pp. 161-188
 - b: «General Concepts», pp.1-15
 - c: «Gas Chromatography», pp. 17-36
 - d: «High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)», pp.47-104
 - e: «Quantitation», pp.189-199

- [46] Nichols, L., «Overview of extraction,» 18 august 2019. [Internett]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistry_Lab_Techniques_\(Nichols\)/04%3A_Extraction/4.01%3A_Overview_of_Extraction](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistry_Lab_Techniques_(Nichols)/04%3A_Extraction/4.01%3A_Overview_of_Extraction). [Funnet 25 mars 2020].
- [47] Welsh, R., «Wikipedia - Diagram av et GC-instrument,» 10 April 2015. [Internett]. Available: https://no.wikipedia.org/wiki/Gasskromatografi#/media/Fil:Gas_chromatograph-vector.svg. [Funnet 22 April 2020].
- [48] Farajmusbah, A. M. F., «GC–MS vs. GC–MS-MS analysis of pentacyclic terpanes in crude oils from Libya and Serbia – A comparison of two methods,» *Journal of the Serbian Chemical Society*, nr. 82, 2017.
- [49] Quorum Technologies, «SC7620 Mini Sputter Coater Operating Manual,» Mai 2011. [Internett]. Available: http://www.iitk.ac.in/meesa/SEM/coater_manual.pdf. [Funnet 27 Mai 2020].
- [50] Gewert, B., Plassmann, M., Sandblom, O. og McLeod, M., «Identification of Chain Scission Products Released to Water by Plastic Exposed to Ultraviolet Light,» *Environmental Science & Technology Letters*, pp. 272-276, 4 April 2018.
- [51] Armbruster, D. A. og Pry, T., «Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation,» *The Clinical Biochemist Reviews*, nr. 29, pp. 49-52, August 2008.
- [52] Cole, M., «A novel method for preparing microplastic fibres,» *Scientific reports*, nr. 6, pp. 1-7, 3 october 2016.
- [53] Phenomenex Inc, «Zebron ZB1MS,» Phenomenex Inc, 2020. [Internett]. Available: <https://www.phenomenex.com/Products/GCDetail/Zebtron/ZB-1ms>. [Funnet 17 April 2020].
- [54] Hui, Y. H., Nip, W. -K., Rogers, R. W. og Young, O. A., *Meat Science and Application*, Now York: Marcel Dekker, Inc, 2001, p. 92.
- [55] Tro, N. J., i *Chemistry: A Molecular Approach*, Global edition, Pearson Education Limited, 2016, p. 1125.
- [56] Sáenz-Galindo, A., «Applications of Carboxylic Acids in Organic Synthesis, Nanotechnology and Polymers,» i *Carboxylic Acid - Key Role in Life Sciences*, 2007, pp. 35-50.
- [57] Sørensen, L., Resultater fra GC-MS og SEM (e-post), Trondheim, 2020.
- [58] National Library of Medicine, «Pubchem - Explore Chemistry,» National center for biotechnology information, [Internett]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. [Funnet 6 Mai 2020].

[59] Mason, M. R., «Aluminum-Based Catalysis,» Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, 23 Desember 2015.

[60] National Center for Biotechnology Information, «1H-Benzotriazole,» Pubchem Database, [Internett]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1H-Benzotriazole>. [Funnet 16 April 2020].

[61] National Center for Biotechnology Information, «Benzophenone,» Pubchem Database, [Internett]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzophenone>. [Funnet 16 April 2020].

VEDLEGG

Vedlegg 1: Relevante beregninger

Vedlegg 2: Semikvantifiserte data

Vedlegg 3: Sammenligning av massespekter

Vedlegg 4: Matchtabeller og konsentrasjonstabeller med kumulative verdier for hver fibertype

Vedlegg 5: Vedlagte grafer fra kumulative konsentrasjonstabeller for PES og ull

Vedlegg 6: Risikovurderingsskjema for SEM, ekstraksjon av sjøvannsprøver og GC-MS

Vedlegg 7: Populærvitenskapelig artikkel

Vedlegg 8: Poster for SINTEFs forskningsprosjekt «Arctic Fibre»

Vedlegg 1: Relevante beregninger

Beregning av tykkelse på gull-belegg (Sputter Coater)

Formel 1 gir for dette prosjektet følgende regnestykke når tillagingen av belegget av gullpartiklene var satt på 60 sek:

$$d = 0,17 \times 18 \text{ mA} \times 1 \text{ kV} \times 60 \text{ s} = 183,6 \text{ \AA} \approx 18,4 \text{ nm}$$

Beregning av UV-irradians

Fibrene ble bestrålt i 14, 28 og 56 dager, noe som tilsvarer hhv. 336, 672 og 1344 timer. Fra Formel 2 gir dette, for eksempel for 14 dagers eksponering, en total irradians på:

$$\text{Total irradians} = 65 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \times 336 \text{ timer} = 21,84 \text{ kWh/m}^2$$

For 28 dager og 56 dager gir det en total irradians på hhv. 43,69 og 87,36 kWh/m². Videre kan antall simulerte dager beregnes ut ifra Formel 3. 14 dagers eksponering gir følgende regnestykke:

$$\text{Antall simulerte dager} = \frac{21,84 \text{ kWh/m}^2}{60 \text{ kWh/m}^2 \times \text{år}} \times 365 \frac{\text{dager}}{\text{år}} \approx 133 \text{ dager}$$

For 28 og 56 dager tilsvarer dette en simulert periode på hhv. 266 og 531 dager.

Vedlegg 2: Semikvantifiserte data

Tabell 4: Semikvantifiserte data for relative konsentrasjon til stoffer funnet i PES-ekstrakter av databehandling

	RT	2020-2530 Labbl 28/2/20	2020-2766 Labbl 4/3/20	2020-2727 Labbl 3/3/20	2020-2257 Labbl1 24/2/20	2020-2447 Labbl 26/2/20	2020-2259 lab.bl2 24/2/20	2020-2626 Labbl 2/3/20	2020-2391 Labbl 25/2/20	2019-5857-S1-S2 56d SW ctrl nonUV	2019-5856-S1-S2 56d sw ctrl UV	2019-5855-S1-S3 14d PES nonUV
1												
2	Benzoic acid	5,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,300
3	Octanoic acid?	5,9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,034	0,036
4	1H-Tetrazole, 1-methyl-	5,9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,017
5	Benzoic acid, 4-methyl-	7,9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6	Nonanoic acid	8,1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,036	0,043
7	Phenol, 4-bromo-	8,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,013
8	Vinyl benzoate/Benzenediol monobenzoate/Benzene acetic acid/Ethanone, 2-(formyloxy)-1-phenyl-/Ethanone, 2-(formyloxy)-1-phenyl-	9,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
9	Phthalide	9,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	Ethanone, 2-(formyloxy)-1-phenyl- 2/Benzoic acid, 2-(hydroxymethyl)-/Vinyl benzoate/Benzeneacetic acid, .alpha.-oxo-, methyl ester/Phenyglyoxal	9,7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
11	4-Ethylbenzoic acid	10,1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
12	n-Decanoic acid	10,5	0,000	0,000	0,029	0,022	0,042	0,017	0,062	0,101	0,129	0,203
13	Carbonic acid, 4-isopropylphenyl methyl ester	10,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
14	1,2-Ethanediol, monobenzoate	11,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15	4-formyl benzoic acid/Isopropylcyclobutane/1-Methyl-1H-1,2,4-triazole/	11,5	0,233	0,173	0,247	0,018	0,036	0,045	0,210	0,044	0,023	0,279
16	1[3H]-Isobenzofuranone, 3,3-dimethyl-/Pyrolo[3,2-d]pyrimidin-2,4(1H,3H)-dione	11,7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,018	0,043
17	Hexathiane	12,7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,700
18	Acetophenone	12,0	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
19	4-Fluoro-2-trifluoromethylbenzoic acid, 2,3-dichlorophenyl ester/Pentanoic acid, 5-hydroxy-, 2,4-di-t-butylphenyl esters	14,7	0,455	0,265	0,476	0,091	0,077	0,111	0,614	0,064	0,029	0,119
20	3-Methylbenzoic acid, 3-pentyl ester/Benzoic acid, 4-methyl-, 2-hydroxyethyl ester/Benzoic acid, 4-methyl-, 2-methylpropyl ester	14,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
21	4-Acetylbenzoic acid	14,1	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
22	Phenyglyoxylic Acid, 3-methylbutyl ester	14,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
23	1,3-Benzodioxole-5-carboxylic acid, methyl ester	14,7	0,175	0,149	0,000	0,000	0,033	0,000	0,021	0,023	0,009	0,000
24	Dodecanoic acid	15,1	0,050	0,391	0,082	0,057	0,075	0,047	0,078	0,077	0,074	0,170
25	Diethyl Phthalate	15,3	0,175	0,149	0,109	1,386	0,476	0,705	0,214	0,499	0,587	3,399
26	Benzenesulfonamide, 2-methyl-	15,4	0,031	0,006	0,022	0,017	0,016	0,017	0,024	0,015	0,016	0,032
27	Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride/2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	16,0	0,357	0,565	0,350	0,227	0,851	0,458	0,934	0,459	0,879	0,665
28	Benzophenone	16,0	0,004	0,005	0,000	0,114	0,004	0,052	0,009	0,044	0,048	0,057
29	Cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-/4-Octene, 2,3,7-trimethyl-, [S-(E)]-/Benzenesulfonamide, 4-methyl-/1-Octene, 6-methyl-	16,2	0,078	0,036	0,072	0,019	0,067	0,042	0,070	0,038	0,066	0,112
30	Terephthalic acid	16,4	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
31	Pentanoic acid	19,5	0,177	0,034	0,048	0,051	0,096	0,046	0,056	0,046	0,092	0,079
32	Phthalic acid, cyclobutyl ethyl ester	19,7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
33	Terephthalic acid, isobutyl methyl ester	20,4	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
34	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester/Isopropyl myristate	21,0	0,157	0,144	0,159	0,061	0,181	0,030	0,099	0,098	0,084	0,302
35	Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester/1,2-Benzenedicarboxylic acid, monobutyl ester	21,2	0,154	0,184	0,060	0,074	0,334	0,188	0,157	0,164	0,415	0,345
36	n-Hexadecanoic acid	23,5	0,343	0,432	0,242	0,142	0,132	0,020	0,008	0,535	0,362	1,191
37	Cyclic octaatomic sulfur	23,6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,007	0,029	0,002	0,329
38	Octadecanoic acid	27,2	0,259	0,278	0,157	0,064	0,069	0,019	0,000	0,324	0,146	0,686
39	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	33,1	0,129	0,221	0,050	0,113	0,241	0,172	0,105	0,108	0,235	0,251
40	Diethylene glycol dibenzoate	33,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000
41	Sulfurous acid, 2-ethylhexyl isohexyl ester 1	34,6	0,000	0,000	0,000	0,008	0,006	0,030	0,000	0,000	0,056	0,034
42	Undecane, 2,10-dimethyl-/Hexadecane	36,0	0,000	0,000	0,012	0,008	0,005	0,030	0,000	0,000	0,065	0,037
43	1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	36,3	0,045	0,055	0,018	0,016	0,034	0,026	0,000	0,007	0,038	0,015
44	Hexadecane/Decane, 2,9-dimethyl-	37,4	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000	0,014	0,000	0,000	0,079	0,042
45	3,7-Dimethyl-1-phenylsulfonyl-2,6-octadiene	37,6	0,111	0,188	0,104	0,388	0,128	0,287	0,089	0,132	2,976	1,447
46	Sulfurous acid, 2-ethylhexyl isohexyl ester/1H-Tetrazol-5-amine/Hexadecane	38,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,072	0,045
47	Glycerol triacrylate	39,0	0,105	0,157	0,113	0,363	0,224	0,151	0,000	0,082	0,335	0,196
48	Sulfurous acid, 2-ethylhexyl isohexyl ester/Pentane, 2,3,3-trimethyl-	40,1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,057	0,038
49	Decane, 2,9-dimethyl-/2-(Decanoyloxy)propane-1,3-diyl dioctanoate	41,4	0,028	0,048	0,043	0,190	0,133	0,058	0,000	0,038	0,269	0,135
50	1H-Tetrazol-5-amine 3	42,6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000

	2019-5855-S2-S3 28d PES nonUV	2019-5855-S3-S3 56d PES nonUV	2019-5852-S1-S3 14d PES UV1	2019-5853-S1-S3 14d PES UV2	2019-5854-S1-S3 14d PES UV3	2019-5853-S2-S3 28d PES UV2	2019-5852-S2-S3 28d PES UV1	2019-5854-S2-S3 28d PES UV3	2019-5852-S3-S3 56d PES UV1	2019-5853-S3-S3 56d PES UV2	2019-5854-S3-S3 56d PES UV3	
1												
2	Benzoic acid	0,000	0,000	0,412	0,571	0,271	1,353	2,305	1,851	7,698	6,340	12,528
3	Octanoic acid?	0,017	0,000	0,215	0,306	0,146	0,132	0,111	0,092	0,000	0,000	0,054
4	1H-Tetrazole, 1-methyl-	0,007	0,000	0,039	0,081	0,041	0,038	0,027	0,015	0,000	0,000	0,000
5	Benzoic acid, 4-methyl-	0,000	0,000	0,012	0,018	0,008	0,038	0,116	0,132	4,835	2,654	1,297
6	Nonanoic acid	0,014	0,000	0,155	0,223	0,121	0,104	0,094	0,070	0,000	0,000	0,092
7	Phenol, 4-bromo-	0,090	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			3,000	
8	Vinyl benzoate/Benzenediol monobenzoate/Benzene acetic acid/Ethanone, 2-(formyloxy)-1-phenyl-/Ethanone, 2-(formyloxy)-1-phenyl-	0,000	0,000	0,005	0,015	0,010	0,128	0,065	0,083	1,572	1,084	0,215
9	Phthalide	0,000	0,000	0,000	0,017	0,013	0,043	0,066	0,058	2,882	2,053	0,498
10	Ethanone, 2-(formyloxy)-1-phenyl- 2/Benzoic acid, 2-(hydroxymethyl)-/Vinyl benzoate/Benzeneacetic acid, -alpha.-oxo-, methyl ester/Phenyglyoxal	0,000	0,000	0,000	0,006	0,007	0,008	0,030	0,044	2,204	1,765	0,276
11	4-Ethylbenzoic acid	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,031	0,039	0,171	0,124	0,546
12	n-Decanoic acid	0,097	0,000	0,301	0,374	0,165	0,298	0,172	0,163	0,054	0,074	0,088
13	Carbonic acid, 4-isopropylphenyl methyl ester	0,000	0,000	0,005	0,022	0,000	0,000	0,301	0,133	0,273	0,322	0,592
14	1,2-Ethanediol, monobenzoate	0,000	0,000	1,297	1,141	1,199	11,779	20,109	18,018	92,499	66,769	164,471
15	4-formyl benzoic acid/Isopropylcyclobutane/1-Methyl-1H-1,2,4-triazole/	0,240	0,138	0,015	0,055	0,047	0,187	0,168	0,162	0,101	0,083	0,107
16	1[3H]-Isobenzofuranone, 3,3-dimethyl-/Pyrolo[3,2-d]pyrimidin-2,4(1H,3H)-dione	0,051	0,000	0,558	0,315	0,325	0,767	0,126	0,054	0,000	0,000	0,000
17	Hexathiane	0,000	0,000	0,013	0,132	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18	Acetophenone	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,118	0,059	0,259
19	4-Fluoro-2-trifluoromethylbenzoic acid, 2,3-dichlorophenyl ester/Pentanoic acid, 5-hydroxy-, 2,4-di-t-butylphenyl esters	0,426	0,105	0,033	0,000	0,000	0,632	0,580	0,527	0,013	0,034	0,148
20	3-Methylbenzoic acid, 3-pentyl ester/Benzoic acid, 4-methyl-, 2-hydroxyethyl ester/Benzoic acid, 4-methyl-, 2-methylpropyl ester	0,000	0,000	0,097	0,054	0,064	0,283	1,678	1,186	4,660	3,333	12,482
21	4-Acetylbenzoic acid	0,000	0,000	0,488	0,336	0,105	0,321	2,061	0,127	8,845	12,051	24,999
22	Phenyglyoxylic Acid, 3-methylbutyl ester	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,035	0,171	0,100	0,236	0,255	0,835
23	1,3-Benzodioxole-5-carboxylic acid, methyl ester	0,037	0,117	0,363	0,180	0,081	1,186	5,218	2,421	8,617	12,703	25,575
24	Dodecanoic acid	0,090	0,117	0,271	0,338	0,172	0,388	0,238	0,135	0,162	0,168	0,404
25	Diethyl Phthalate	0,479	0,117	3,316	4,688	5,131	0,685	0,341	0,432	8,606	12,639	25,463
26	Benzenesulfonamide, 2-methyl-	0,033	0,016	0,031	0,029	0,030	0,037	0,038	0,026	0,039	0,671	0,048
27	Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride/2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	1,120	0,414	1,053	1,084	0,598	0,997	0,787	0,823	0,250	0,317	1,048
28	Benzophenone	0,035	1,055	0,264	0,022	0,409	0,070	0,152	0,079	0,507	0,304	0,059
29	Cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-/4-Octene, 2,3,7-trimethyl-, [S-(E)]-/Benzenesulfonamide, 4-methyl-/1-Octene, 6-methyl-	0,087	0,061	0,059	0,057	0,012	0,059	0,057	0,066	0,058	0,054	0,043
30	Terephthalic acid	0,000	0,000	0,102	0,085	0,036	0,361	3,748	1,536	12,090	8,080	32,939
31	Pentanoic acid	0,095	0,292	0,183	0,170	0,118	0,274	0,240	0,129	0,212	0,215	0,223
32	Phthalic acid, cyclobutyl ethyl ester	0,000	0,000	0,209	0,161	0,112	1,141	0,108	0,087	1,282	0,668	4,836
33	Terephthalic acid, isobutyl methyl ester	0,000	0,000	0,273	0,141	0,095	1,685	1,255	0,727	0,398	0,521	1,447
34	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester/Isopropyl myristate	0,229	0,089	0,271	0,231	0,329	0,311	0,244	0,201	0,142	0,144	0,260
35	Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester/1,2-Benzenedicarboxylic acid, monobutyl ester	0,380	0,214	0,643	0,367	0,383	0,413	0,182	0,247	0,164	5,599	15,463
36	n-Hexadecanoic acid	0,404	1,751	1,579	1,864	0,735	0,973	1,885	0,999	1,076	1,768	2,306
37	Cyclic octaatomic sulfur	0,000	0,038	0,046	0,096	0,013	0,006	0,037	0,024	0,045	0,071	0,025
38	Octadecanoic acid	0,213	1,248	0,696	0,994	0,278	0,346	0,751	0,517	0,726	1,157	0,936
39	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	0,110	0,374	0,237	0,703	0,877	0,171	0,154	0,141	0,142	0,136	0,401
40	Diethylene glycol dibenzoate	0,000	0,000	0,000	0,020	0,018	0,000	0,003	0,000	1,088	0,790	0,571
41	Sulfurous acid, 2-ethylhexyl isohexyl ester 1	0,019	1,070	0,032	0,022	0,027	0,253	0,022	0,015	0,025	0,013	0,018
42	Undecane, 2,10-dimethyl-/Hexadecane	0,025	1,511	0,045	0,024	0,025	0,329	0,031	0,014	0,032	0,020	0,029
43	1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	0,018	0,051	0,031	0,139	0,187	0,029	0,053	0,014	0,018	0,000	0,039
44	Hexadecane/Decane, 2,9-dimethyl-	0,042	2,458	0,058	0,033	0,027	0,458	0,033	0,031	0,040	0,052	0,036
45	3,7-Dimethyl-1-phenylsulfonyl-2,6-octadiene	0,084	1,710	0,233	0,176	0,177	0,121	0,383	0,106	0,764	0,738	0,457
46	Sulfurous acid, 2-ethylhexyl isohexyl ester/1H-Tetrazol-5-amine/Hexadecane	0,039	2,134	0,064	0,036	0,029	0,414	0,034	0,035	0,061	0,000	0,028
47	Glycerol tricaprilate	0,099	0,134	2,062	0,074	0,116	0,132	0,099	0,099	0,120	0,213	0,149
48	Sulfurous acid, 2-ethylhexyl isohexyl ester/Pentane, 2,3,3-trimethyl-	0,030	1,557	0,052	0,023	0,016	0,341	0,024	0,026	0,036	0,052	0,022
49	Decane, 2,9-dimethyl-/2-(Decanoyloxy)propane-1,3-diyl dioctanoate	0,087	1,291	1,459	0,078	0,094	0,348	0,086	0,077	0,110	0,163	0,104
50	1H-Tetrazol-5-amine 3	0,021	0,834	0,048	0,016	0,020	0,173	0,023	0,021	0,000	0,000	0,000

Tabell 5: Semikvantifiserte data for relative konsentrasjoner til stoffer funnet i PA-ekstrakter fra databehandling

3	RT	2020-2259 lab.bl2	2020-2626 Labbl	2020-2727 Labbl	2020-2257 Labbl1	2020-2447 Labbl	2020-2391 Labbl	2020-2530 Labbl	2020-2766 Labbl	2019-5857-S1-S2	2019-5856-S1-S2	2019-5851-S1-S3	
		24/2/20	2/3/20	3/3/20	24/2/20	26/2/20	25/2/20	28/2/20	4/3/20	56d SW ctrl nonUV	56d sw ctrl UV	14d PA nonUV	
4	1,2,4-Triazine-3,5(2H,4H)-dione	5,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
5	2-Chloroethyl benzoate/N-(4-Oxo-2-thioxo-thiazolidin-3-yl)-benzamide/Butanenitrite, 2,3-	5,4	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013	0,024	0,180	
6	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	5,9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
7	Propane, 1-isothiocyanato-/3,4-Hexanedione/Trimethylaluminum	6,3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
8	Caprolactam	7,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,033	0,000	0,077	
9	Acrylamide, N-hexyl-	7,3	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	
10	1H-Pyrazole, 4-nitro-	7,6	0,224	0,329	0,336	0,270	0,345	0,214	0,331	0,385	0,277	0,190	0,320
11	2,3-Hexanedione/3-Hexanone, 2-methyl-/3-Methyl-1,2,4-oxadiazine-5-one, 4,5-dihydro-	8,8	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
12	3,4-Hexanedione, 2,2,5-trimethyl-	9,4	0,000	0,000	0,000	0,034	0,021	0,186	0,084	0,000	0,034	0,054	0,123
13	6-Azathymine/2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 5-amino-	10,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,033	
14	2-Methylbutanoic anhydride	10,4	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	
15	Acetaldehyde, O-methyloxime	10,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
16	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	10,6	0,025	0,076	0,017	0,027	0,031	0,067	0,054	0,014	0,052	0,185	0,049
17	Oxazole, 2-hexyl-5-methyl-	10,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
18	3-Acetamido-3-methylheptane/Acetaldehyde, ethylidenehydrazone/3,3-Dimethylbutan-2-yl-2-methylbutanoate/2-Pyrrolidinone/2,3,4-Trimethyl-1-pentanol/2-Undecanol/Acetic acid, trifluoro-, 2,2-dimethylpropyl ester/Acetic acid, trifluoro-, 2,2-dimethylpropyl ester/Cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-/1-Undecanol	11,5	0,024	0,152	0,177	0,024	0,029	0,028	0,167	0,084	0,036	0,039	0,038
19	Butanedioic acid, cyclic hydrazide	13,3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
20	Pyridin-2,6-diol, diacetate	13,4	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
21	1H-Benzotriazole, 5-methyl- 1	13,6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,640	
22	Pentanoic acid, 5-hydroxy-, 2,4-di-t-butylphenyl esters	13,9	0,111	0,614	0,476	0,091	0,077	0,064	0,455	0,265	0,029	0,000	0,015
23	1H-Benzotriazole, 5-methyl- 2	14,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,756
24	6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one	15,1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,038	
25	Dodecanoic acid	15,1	0,047	0,078	0,082	0,057	0,077	0,050	0,053	0,074	0,091	0,180	
26	Diethyl Phthalate	15,3	0,705	0,214	0,109	1,386	0,476	0,499	0,175	0,149	0,587	3,399	0,910
27	Isobutyramide, N-pentyl-	15,9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
28	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	16,0	0,458	0,934	0,350	0,228	0,851	0,459	0,357	0,565	0,879	0,816	1,127
29	Benzophenone	16,0	0,000	0,009	0,000	0,000	0,004	0,008	0,000	0,000	0,018	0,010	0,119
30	4-Nonene, 3-methyl-, (Z)-/Cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-	16,2	0,000	0,052	0,066	0,004	0,000	0,009	0,050	0,035	0,018	0,009	0,012
31	Methyl oxane-2-carboxylate	16,6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
32	2H-Pyran-2,6(3H)-dione	17,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011
33	Aluminum, triethyl-/3,5-Dimethyl-4-heptanone	18,1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
34	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	18,6	0,052	0,058	0,048	0,064	0,096	0,054	0,227	0,050	0,069	0,115	0,075
35	Pentanoic acid	19,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,046	0,000	0,000	0,092	0,089	0,232
36	4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidine	19,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
37	Isopropyl myristate	21,0	0,037	0,101	0,191	0,066	0,200	0,103	0,131	0,203	0,092	0,079	0,151
38	Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester	21,2	0,188	0,157	0,060	0,074	0,334	0,164	0,154	0,184	0,415	0,563	0,440
39	n-Hexadecanoic acid	23,5	0,000	0,000	0,242	0,142	0,132	0,535	0,343	0,432	0,362	0,418	0,748
40	1,3,5-Triazine, hexahydro-1,3,5-trimethyl-	25,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
41	1,8-Diazacyclotetradecane-2,7-dione	27,1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	9,103	
42	Octadecanoic acid	27,2	0,000	0,000	0,157	0,064	0,069	0,324	0,259	0,278	0,146	0,169	0,728
43	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	33,1	0,172	0,105	0,050	0,113	0,241	0,108	0,129	0,221	0,235	0,236	0,206
44	Terephthalic acid, di(4-octyl) ester/Isophthalic acid, di(4-octyl) ester	36,3	0,046	0,000	0,064	0,036	0,075	0,015	0,089	0,121	0,052	0,028	0,034
45	3,7-Dimethyl-1-phenylsulfonyl-2,6-octadiene/Squalene/Supraene	37,6	0,287	0,089	0,104	0,388	0,128	0,132	0,111	0,188	2,976	1,447	1,486
46	Silane, diethylheptyloxyoctadecyloxy-	44,8	0,000	0,000	1,556	0,101	0,097	0,000	0,844	0,326	0,000	0,000	0,000

	2019-5851-S2-S3 28d PA nonUV	2019-5851-S3-S3 56d PA nonUV	2019-5848-S1-S3 14d PA UV1	2019-5849-S1-S3 14d PA UV2	2019-5880-S1-S3 14d PA UV3	2019-5848-S2-S3 28d PA UV1	2019-5849-S2-S3 28d PA UV2	2019-5950-S2-S3 28d PA UV3	2019-5848-S3-S3 56d PA UV1	2019-5849-S3-S3 56d PA UV2	2019-5850-S3-S3 56d PA UV3	
3												
4	1,2,4-Triazine-3,5(2H,4H)-dione	0,000	0,000	0,325	0,454	0,085	0,000	0,650	0,456	0,000	0,756	0,000
5	2-Chloroethyl benzoate/N-(4-Oxo-2-thioxo-thiazolidin-3-yl)-benzamide/Butanenitrile, 2,3-	0,074	0,178	0,294	0,251	0,084	0,000	0,164	0,150	0,000	0,118	0,000
6	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	0,000	0,000	0,023	0,061	0,030	0,000	0,154	0,100	0,000	0,074	0,000
7	Propane, 1-isothiocyanato-/3,4-Hexanedione/Trimethylaluminum	0,000	0,000	0,098	0,119	0,052	0,000	0,173	0,180	0,000	0,062	0,000
8	Caprolactam	0,000	0,000	0,251	0,089	0,043	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000
9	Acrylamide, N-hexyl-	0,000	0,000	0,138	0,191	0,108	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000
10	1H-Pyrazole, 4-nitro-	0,400	0,306	0,202	0,283	0,141	0,000	0,443	0,418	0,422	0,277	0,178
11	2,3-Hexanedione/3-Hexanone, 2-methyl-/3-Methyl-1,2,4-oxadiazine-5-one, 4,5-dihydro-	0,000	0,000	0,286	0,412	0,233	0,048	1,376	1,010	0,137	0,729	0,156
12	3,4-Hexanedione, 2,2,5-trimethyl-	0,152	0,084	0,103	0,034	0,098	0,123	0,191	0,114	0,029	0,045	0,048
13	6-Azathymine/2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 5-amino-	0,000	0,004	0,102	0,232	0,031	0,066	0,362	0,303	0,038	0,156	0,022
14	2-Methylbutanoic anhydride	0,000	0,000	0,088	0,096	0,000	0,107	0,329	0,305	0,168	0,314	0,224
15	Acetaldehyde, O-methylxime	0,000	0,000	0,061	0,084	0,018	0,000	0,088	0,078	0,029	0,148	0,000
16	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	0,076	0,247	0,037	0,034	0,094	0,000	0,077	0,045	0,003	0,134	0,128
17	Oxazole, 2-hexyl-5-methyl-	0,002	0,000	0,771	1,117	0,340	0,368	2,628	2,728	0,533	2,486	0,496
18	3-Acetamido-3-methylheptane/Acetaldehyde, ethylidenehydrazone/3,3-Dimethylbutan-2-yl 2-methylbutanoate/2-Pyrrolidinone/2,3,4-Trimethyl-1-pentanol/2-Undecanol/Acetic acid, trifluoro-, 2,2-dimethylpropyl ester/Acetic acid, trifluoro-, 2,2-dimethylpropyl ester/Cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-/1-Undecanol	0,153	0,200	0,087	0,120	0,068	0,147	0,235	0,206	0,137	0,238	0,150
19	Butanedioic acid, cyclic hydrazide	0,000	0,000	0,090	0,157	0,067	0,291	0,338	0,295	0,436	0,556	0,121
20	Pyridin-2,6-diol, diacetate	0,000	0,000	0,030	0,070	0,000	0,014	0,115	0,102	0,038	0,103	0,000
21	1H-Benzotriazole, 5-methyl- 1	0,069	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
22	Pentanoic acid, 5-hydroxy-, 2,4-di-t-butylphenyl esters	0,406	0,519	0,000	0,000	0,000	0,076	0,553	0,321	0,072	0,436	0,247
23	1H-Benzotriazole, 5-methyl- 2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
24	6-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-one	0,000	0,000	0,127	0,079	0,130	0,000	0,110	0,165	0,000	0,118	0,000
25	Dodecanoic acid	0,130	0,100	0,592	0,518	0,499	0,251	0,304	0,233	0,177	0,167	0,220
26	Diethyl Phthalate	0,358	0,241	1,649	1,731	2,305	0,056	0,324	0,885	0,017	0,088	0,142
27	Isobutyramide, N-pentyl-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,176	0,126	0,090	0,300	0,115
28	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	0,502	0,809	0,741	0,823	0,505	0,318	1,348	1,133	0,072	0,393	0,216
29	Benzophenone	0,030	1,433	0,017	0,008	0,021	0,019	0,039	0,023	0,010	0,017	0,000
30	4-Nonene, 3-methyl-, (Z)-/Cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-	0,059	0,079	0,014	0,000	0,009	0,069	0,036	0,036	0,052	0,080	0,071
31	Methyl oxane-2-carboxylate	0,000	0,000	0,029	0,044	0,000	0,061	0,109	0,072	0,042	0,048	0,000
32	2H-Pyran-2,6(3H)-dione	0,000	0,000	0,062	0,122	0,048	0,000	0,054	0,054	0,000	0,101	0,000
33	Aluminum, triethyl-/3,5-Dimethyl-4-heptanone	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,102	0,064	0,044	0,173	0,083
34	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	0,231	0,234	0,119	0,180	0,052	0,056	0,142	0,218	0,080	0,140	0,153
35	Pentanoic acid	0,104	0,103	0,123	0,198	0,131	0,165	0,194	0,135	0,152	0,084	0,180
36	4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidine	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,027	0,106	0,086	0,057	0,152	0,019
37	Isopropyl myristate	0,204	0,093	0,159	0,161	0,098	0,073	0,374	0,191	0,028	0,120	0,013
38	Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester	0,107	0,092	0,535	0,209	0,352	0,092	0,551	0,264	0,026	0,112	0,086
39	n-Hexadecanoic acid	0,681	0,608	0,696	0,559	0,515	1,701	1,333	1,012	1,824	0,700	1,001
40	1,3,5-Triazine, hexahydro-1,3,5-trimethyl-	0,000	0,000	0,165	0,300	0,000	0,107	0,035	0,000	0,000	0,000	0,000
41	1,8-Diazacyclotetradecane-2,7-dione	0,000	0,000	14,052	7,478	1,405	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
42	Octadecanoic acid	0,397	0,360	1,134	0,499	0,233	1,179	0,646	0,456	0,888	0,206	0,666
43	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	0,276	0,130	0,233	0,170	0,140	0,149	0,462	0,301	0,040	0,162	0,130
44	Terephthalic acid, di(4-octyl) ester/Isophthalic acid, di(4-octyl) ester	0,188	0,032	0,060	0,036	0,041	0,051	0,072	0,078	0,081	0,053	0,045
45	3,7-Dimethyl-1-phenylsulfonyl-2,6-octadiene/Squalene/Supraene	0,199	0,451	0,231	0,425	0,171	0,268	0,471	0,365	1,190	0,331	0,471
46	Silane, diethylheptyloxyoctadecyloxy-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,186	0,066	0,158	0,000

Tabell 6: Semikvantifiserte data for relative konsentrasjoner til stoffer funnet i ull-ekstrakter fra databehandling.

	RT	2020-2259 lab.bl2	2020-2626 Labbl	2020-2391 Labbl	2020-2727 Labbl	2020-2257 Labbl1	2020-2447 Labbl1	2020-2530 Labbl1	2020-2766 Labbl1	2019-5857-S1-S2	2019-5856-S1-S2	2019-5847-S1-S3
		24/2/20	2/3/20	25/2/20	3/3/20	24/2/20	26/2/20	28/2/20	4/3/20	56d SW ctrl nonUV	56d sw ctrl UV	14d wool nonUV
3												
4	Benzoic acid	5,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,015	0,024	0,094
5	Octanoic acid	5,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,034	0,087	0,023
6	1,2-Benzenediol, O-(4-ethylbenzoyl)-O'-propargyloxycarbonyl-	6,7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020	0,013	0,048
7	Caprolactam	7,6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,154	0,000	0,000
8	Nonanoic acid	8,1	0,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,142	0,279	0,063
9	Benzamide	8,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	1,2,4,5-Tetrathiane	9,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
11	3-Oxobutan-2-yl 2-methylbutanoate	9,3	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
12	Benzaldehyde, 4-hydroxy-	9,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
13	Benzeneacetamide	10,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,016
14	n-Decanoic acid	10,5	0,017	0,062	0,101	0,029	0,022	0,042	0,011	0,041	0,129	0,273
15	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	10,5	0,025	0,076	0,067	0,017	0,020	0,031	0,054	0,006	0,052	0,187
16	3-Undecene, 5-methyl-	11,5	0,045	0,210	0,044	0,247	0,018	0,009	0,233	0,173	0,023	0,024
17	Phosphoric acid, 2-chloroethenyl dimethyl ester	11,7	0,035	0,051	0,145	0,034	0,049	0,261	0,020	0,038	0,147	0,125
18	1H-Indole, 2,3-dihydro-4-methyl-	12,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
19	Hexathiane	12,7	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
20	Phthalic acid, 2-phenylethyl propyl ester/Phthalic acid, nonyl 2-phenylethyl ester	13,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
21	Dodecanoic acid/Pentanoic acid	15,1	0,047	0,078	0,077	0,082	0,057	0,075	0,050	0,391	0,074	0,091
22	Diethyl Phthalate	15,3	0,705	0,214	0,499	0,109	1,386	0,476	0,175	0,149	0,587	3,399
23	Lenthionine	15,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
24	2,3-Hexanedione/1-Propene, 2-methoxy-/2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	16,0	0,458	0,934	0,459	0,350	0,228	0,851	0,357	0,565	0,879	0,816
25	Benzophenone	16,0	0,008	0,012	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,018	0,010
26	1-Hepten-3-one/Cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-	16,0	0,017	0,070	0,012	0,072	0,005	0,015	0,078	0,036	0,012	0,000
27	Hexathiepane	17,3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
28	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-propyl-	17,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
29	3,4-Dihydroxyphenylglycol, 4TMS derivative	18,6	0,046	0,056	0,046	0,048	0,051	0,096	0,191	0,034	0,064	0,102
30	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	18,6	0,052	0,058	0,054	0,048	0,064	0,096	0,227	0,050	0,069	0,115
31	Isopropyl myristate	21,0	0,037	0,101	0,103	0,191	0,066	0,198	0,131	0,203	0,092	0,077
32	Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester/Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester	21,2	0,188	0,157	0,164	0,060	0,074	0,334	0,154	0,184	0,415	0,563
33	n-Hexadecanoic acid	23,5	0,020	0,008	0,535	0,242	0,142	0,132	0,343	0,432	0,362	0,418
34	Cyclic octaatomic sulfur	23,6	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
35	5-Amino-2-methyl-2H-tetrazole	26,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
36	Nitric acid, nonyl ester	27,2	0,000	0,000	0,242	0,095	0,047	0,050	0,153	0,185	0,116	0,157
37	Octadecanoic acid	27,2	0,000	0,000	0,378	0,171	0,084	0,076	0,232	0,279	0,194	0,231
38	3,4-Hexanedione, 2,2,5-trimethyl-	31,5	0,013	0,000	0,000	0,000	0,006	0,010	0,000	0,000	0,040	0,027
39	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	33,1	0,172	0,105	0,108	0,050	0,113	0,241	0,129	0,221	0,235	0,236
40	Heptane, 2,2,3,3,5,6,6-heptamethyl-	34,6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,056	0,035	0,017
41	Undecane, 2,10-dimethyl-	36,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	0,083	0,054
42	3,7-Dimethyl-1-phenylsulfonyl-2,6-octadiene/Squalene	37,5	0,287	0,089	0,132	0,104	0,388	0,128	0,111	0,188	2,976	1,447

	2019-5847-S2-S3	2019-5847-S3-S3	2019-5844-S1-S3	2019-5845-S1-S3	2019-5846-S1-S3	2019-5844-S2-S3	2019-5845-S2-S3	2019-5846-S2-S3	2019-5844-S3-S3	2019-5845-S3-S3	2019-5846-S3-S3	
	28 wool nonUV	56d wool nonUV	14d wool UV1	14d wool UV2	14d wool UV3	28d wool UV1	28d wool UV2	28d wool UV3	56d wool UV1	56d wool UV2	56d wool UV3	
3												
4	Benzoic acid	0,059	0,000	1,072	0,582	1,044	0,302	0,664	1,097	0,690	0,812	3,127
5	Octanoic acid	0,016	0,000	0,291	0,302	0,250	0,070	0,160	0,180	0,184	0,109	0,137
6	1,2-Benzenediol, O-(4-ethylbenzoyl)-O'-propargyloxycarbonyl-	0,045	0,000	0,056	0,188	0,035	0,032	0,045	0,012	0,009	0,007	0,000
7	Caprolactam	0,000	0,000	0,000	0,000	0,493	0,000	0,000	0,000	0,453	0,000	0,000
8	Nonanoic acid	0,063	0,000	1,523	1,595	1,348	0,398	0,683	1,020	0,541	0,615	0,662
9	Benzamide	0,000	0,000	0,053	0,061	0,035	0,061	0,076	0,097	0,129	0,124	0,230
10	1,2,4,5-Tetrathiane	0,000	0,000	0,842	0,882	0,024	1,701	1,374	0,000	0,076	0,000	0,000
11	3-Oxobutan-2-yl 2-methylbutanoate	0,000	0,000	0,114	0,094	0,039	0,059	0,175	0,377	0,153	0,271	0,373
12	Benzaldehyde, 4-hydroxy-	0,081	0,000	0,109	0,092	0,906	0,234	0,271	1,148	0,216	0,167	0,294
13	Benzeneacetamide	0,000	0,000	0,472	0,335	0,876	0,216	0,320	0,982	0,647	0,902	3,442
14	n-Decanoic acid	0,117	0,025	0,376	0,411	0,292	0,195	0,346	0,621	0,423	0,279	0,444
15	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	0,048	0,000	0,033	0,032	0,041	0,045	0,267	0,237	0,062	0,048	0,036
16	3-Undecene, 5-methyl-	0,189	0,221	0,039	0,031	0,039	0,023	0,032	0,017	0,189	0,196	0,348
17	Phosphoric acid, 2-chloroethenyl dimethyl ester	0,108	0,031	0,105	0,112	0,036	0,057	0,147	0,092	0,051	0,038	0,043
18	1H-Indole, 2,3-dihydro-4-methyl-	0,000	0,000	1,938	2,058	2,106	1,171	2,015	2,964	2,310	2,358	1,860
19	Hexathiane	0,031	0,050	5,259	5,531	3,187	7,105	8,329	0,040	1,218	1,424	0,011
20	Phthalic acid, 2-phenylethyl propyl ester/Phthalic acid, nonyl 2-phenylethyl ester	0,000	0,000	0,029	0,021	0,016	0,028	0,071	0,039	0,133	0,082	0,067
21	Dodecanoic acid/Pentanoic acid	0,096	0,100	1,192	1,572	0,255	0,418	0,492	0,823	0,252	0,238	0,286
22	Diethyl Phthalate	0,419	0,057	5,224	7,276	5,242	1,835	0,606	0,672	0,553	0,301	0,448
23	Lenthionine	0,000	0,000	2,267	2,757	0,076	5,950	5,519	0,000	0,181	0,020	0,000
24	2,3-Hexanedione/1-Propene, 2-methoxy-/2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	0,971	0,253	0,521	0,612	0,561	0,681	0,737	0,939	0,907	0,744	0,649
25	Benzophenone	0,059	4,815	0,000	0,005	0,014	0,061	0,021	0,025	0,034	0,025	0,037
26	1-Hepten-3-one/Cyclopentane, 1,1,3-trimethyl-	0,062	0,137	0,007	0,021	0,013	0,088	0,000	0,013	0,066	0,092	0,105
27	Hexathiepane	0,000	0,000	0,401	0,861	0,130	0,631	0,740	0,000	0,061	0,042	0,000
28	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-propyl-	0,000	0,000	0,055	0,066	0,023	0,011	0,027	0,039	0,009	0,009	0,016
29	3,4-Dihydroxyphenylglycol, 4TMS derivative	0,136	0,176	0,180	0,059	0,068	0,090	0,530	0,221	0,159	0,175	0,096
30	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	0,149	0,102	0,212	0,065	0,068	0,085	0,610	0,271	0,177	0,202	0,114
31	Isopropyl myristate	0,202	0,026	0,192	0,067	0,128	0,167	0,276	0,092	0,177	0,126	0,079
32	Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester/Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester	0,363	0,051	0,316	0,573	0,191	0,284	0,655	0,296	0,345	0,212	0,178
33	n-Hexadecanoic acid	0,425	1,044	1,081	1,303	0,238	0,811	1,156	0,823	0,765	0,810	0,758
34	Cyclic octaatomic sulfur	0,019	0,079	4,048	10,691	2,551	8,448	8,093	0,050	0,614	0,763	0,053
35	5-Amino-2-methyl-2H-tetrazole	0,000	0,000	0,048	0,065	0,000	0,019	0,049	0,049	0,016	0,011	0,018
36	Nitric acid, nonyl ester	0,171	0,503	0,451	0,540	0,108	0,371	0,435	0,319	0,366	0,358	0,345
37	Octadecanoic acid	0,243	0,738	0,618	0,774	0,121	0,532	0,603	0,475	0,497	0,494	0,486
38	3,4-Hexanedione, 2,2,5-trimethyl-	0,015	0,016	0,016	0,022	0,015	0,019	0,017	0,018	0,027	0,034	0,127
39	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	0,421	0,170	0,528	0,804	0,160	0,131	0,435	0,209	0,103	0,113	0,091
40	Heptane, 2,2,3,3,5,6,6-heptamethyl-	0,018	0,000	0,027	0,040	0,016	0,053	0,038	0,034	0,028	0,020	0,341
41	Undecane, 2,10-dimethyl-	0,036	0,103	0,052	0,036	0,028	0,105	0,071	0,057	0,056	0,039	0,701
42	3,7-Dimethyl-1-phenylsulfonyl-2,6-octadiene/Squalene	0,352	2,120	0,212	0,939	0,305	0,036	0,039	0,309	0,685	4,296	0,583

Vedlegg 3: Sammenligning av massespekter

I analysene med GC-MS var MS innstilt til kun å skanne masser mellom 50-500 m/z, mens NIST-biblioteket også inkluderer masser utenfor dette området. Tabell 7 sammenligner massespekter fra analyse med referansespekter fra NIST17 (massespekterbibliotek).

Tabell 7: Sammenligning av massespekter fra analyse og referansespekter fra NIST17 for et utvalg av forbindelser.

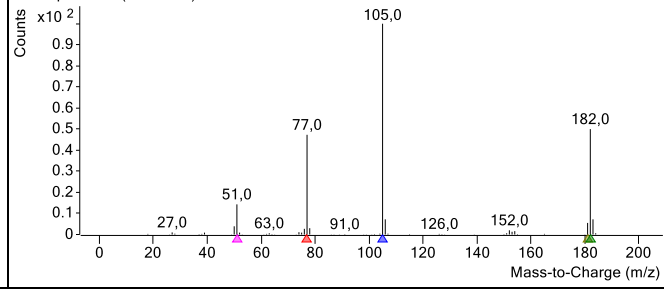
Forbindelse	Referansespekter (NIST17)	Spekter i prøve
Benzosyre	<p>Benzoic acid (NIST17.L)</p>	<p>Component RT: 5,5160 PES UV1 56 d</p>
Vinylbenzoat	<p>Vinyl benzoate (NIST17.L)</p>	<p>Component RT: 9,0024 PES UV3 56 d</p>
4-etyl-benzosyre	<p>4-Ethylbenzoic acid (NIST17.L)</p>	<p>Component RT: 10,0994 PES UV3 56 d</p>
Tereftalsyre	<p>Terephthalic acid (NIST17.L)</p>	<p>Component RT: 16,3824 PES UV3 28 d</p>

<p>Kaprolaktam</p>	<p>Caprolactam (NIST17.L)</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>	<p>PA nonUV 14 d</p> <p>Component RT: 6.9660</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>
<p>Isobutyramid, N-pentyl</p>	<p>Isobutyramide, N-pentyl- (NIST17.L)</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>	<p>PA UV2 56 d</p> <p>Component RT: 15.8961</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>
<p>N-heksyl- akrylamid</p>	<p>Acrylamide, N-hexyl- (NIST17.L)</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>	<p>PA UV1 14 d</p> <p>Component RT: 7.3187</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>
<p>1,8-diazasyklo- tetradecan-2,7- dion</p>	<p>1,8-Diazacyclotetradecane-2,7-dione (NIST17.L)</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>	<p>PA UV3 14 d</p> <p>Component RT: 27.0970</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>
<p>Heksatian</p>	<p>Hexathiane (NIST17.L)</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>	<p>Wool UV1 14 d</p> <p>Component RT: 12.7130</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>

1,2,4,5-tetratian	<p>1,2,4,5-Tetrathiane (NIST17.L)</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>	<p>Wool UV1 14 d</p> <p>Component RT: 9,1901</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>
Ftalid	<p>1(3H)-Isobenzofuranone (NIST17.L)</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>	<p>PES UV3 56 d</p> <p>Component RT: 9,1918</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>
1(3H)-Isobenzofuranon, 3-3-dimetyl-	<p>1(3H)-Isobenzofuranone, 3,3-dimethyl- (NIST17.L)</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>	<p>PES UV3 14 d</p> <p>Component RT: 11,7181</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>
Trimetyl-aluminium	<p>Trimethylaluminum (NIST17.L)</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>	<p>PA UV3 28 d</p> <p>Component RT: 6,3369</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>
Trietyl-aluminium	<p>Aluminum, triethyl- (NIST17.L)</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>	<p>PA UV1 56 d</p> <p>Component RT: 18,1049</p> <p>Counts x10²</p> <p>Mass-to-Charge (m/z)</p>

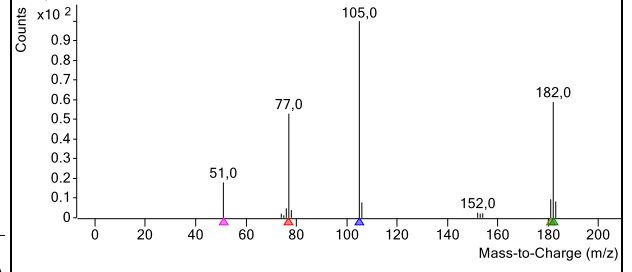
Benzofenon

Benzophenone (NIST17.L)



Wool nonUV 56 d

Component RT: 16,0430



Vedlegg 4: Matchtabeller og konsentrasjonstabeller med kumulative verdier for hver fibertype

Tabell 8 er en matchtabell for stoffer funnet i sjøvannprøvene av PES, samt kontrollprøver og lab-blanker. Tabellen inneholder også tilleggsinformasjon om stoffene og kommentar om sannsynlig opprinnelse. Match% er oppgitt som gjennomsnittet av match funnet i sjøvannsprøvene av PES.

Tabell 8: Matchtabell for stoffer funnet i sjøvannprøvene av polyester (PES), samt kontrollprøver og lab-blanker.

Navn Engelsk navn	Formel	CAS-ID	RT	Molekyl- vekt [g/mol]	Match [%]	Non UV	14d	28d	56d	SW ctrl	Lab- blank	Kommentar
2-kloretylbenzoat 2-Chloroethyl benzoate	C ₉ H ₉ ClO ₂	939-55-9	5,4	184,62	84,5 (n=1)		✗ (1)					Ukjent
Benzosyre Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	65-85-0	5,5	122,12	95 ± 2 (n=3)			✗ (2)	✗ (1)			Degraderingsprodukt
4-metyl-benzosyre Benzoic acid, 4-methyl	C ₈ H ₈ O ₂	99-94-5	7,9	136,15	89 ± 7 (n=2)			✗ (1)	✗ (1)			Degraderingsprodukt
2-formyloksy-1-fenyl- etanon Ethanone, 2-formyloxy-1- phenyl-	C ₉ H ₈ O ₃	55153-12- 3	9 og 9,7	164,16	89 ± 10 (n=2)				✗ (2)			Degraderingsprodukt
Vinylbenzoat Vinyl Benzoate	C ₉ H ₈ O ₂	769-78-8	9 og 9,7	148,16	Ikke oppgitt.							Degraderingsprodukt
Ftalid Phthalide	C ₈ H ₆ O ₂	87-41-2	9,2	134,13	Ikke oppgitt.							Tilsetningsstoff. Lakton
4-etylbenzosyre 4-Ethylbenzoic acid	C ₉ H ₁₀ O ₂	619-64-7	10,1	150,17	83,4 (n=1)				✗ (1)			Degraderingsprodukt
1,2-etandiol-monobenzoat 1,2-ethanediol monobenzoate	C ₉ H ₁₀ O ₃	94-33-7	11,2	166,17	93 ± 6 (n=9)		✗ (3)	✗ (3)	✗ (3)			Degraderingsprodukt
3,3-dimetyl-1(3H)- isobenzofuranon 1(3H)-Isobenzofuranone. 3,3-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	1689-09-4	11,7	162,18	82,1 (n=1)		✗ (1)					Tilsetningsstoff. Lakton

Acetofenon Acetophenone	C ₈ H ₈ O	98-86-2	12,0	120,15	*							Mulig tilseningsstoff/ prosessrelatert. UV- absorberende. Mellomprodukt i plastproduksjon.	
Benzosyre, 4-metyl-2- hydroksyetyl-ester Benzoic acid. 4-methyl- 2-hydroxyethyl ester	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	28129-15- 9	13,9	180,2	95,4 (n=1)				×	(1)		Degraderingsprodukt	
4-acetylbenzosyre 4-Acetylbenzoic acid	C ₉ H ₈ O ₃	586-89-0	14,1	164,16	95,5 (n=1)				×	(1)		Degraderingsprodukt	
1,3-benzodioksol-5- karboksylsyre-metyl-ester 1.3-Benzodioxole-5- carboxylic acid. methyl ester	C ₉ H ₈ O ₄	326-56-7	14,8	180,16	87 ± 1 (n=2)				×	(1)	×	(1)	Mulig tilsetningsstoff
Dietyl-ftalat Diethyl Phthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	84-66-2	15,3	222,24	91 ± 7 (n=5)	×	×				×	×	Tilsetningsstoff. Ftalat (vanlig labforurensning).
Benzofenon Benzophenone	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	16	182,22	85,9 (n=1)	×							Tilsetningsstoff
Tereftalsyre Terephthalic acid	C ₈ H ₆ O ₄	100-21-0	16,4	166,13	83 ± 1 (n=2)				×	(1)	×	(1)	Degraderingsprodukt/ prosessrelatert. Startprodukt i produksjon av PET.
Ftalsyre-syklobutyl-etyl- ester Phthalic acid. cyclobutyl ethyl ester	C ₁₄ H ₁₆ O ₄	1000315- 41-1	19,8	248,27	82 ± 2 (n=2)						×	(2)	Tilsetningsstoff. Ftalat (vanlig labforurensning).
Tereftalsyre, isobutyl- metyl-ester Terephthalic acid. isobutyl methyl ester	C ₁₃ H ₁₆ O ₄	1000382- 97-0	20,3	236,26	82 ± 1 (n=2)				×	(2)			Degraderingsprodukt
Isopropylmyristat Isopropyl myristate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	110-27-0	21	270,5	85 ± 4 (n=3)		×						Mulig tilsetningsstoff
Ftalsyre, 6-etyl-3- oktylbutyl-ester Phthalic acid. 6-ethyl-3- octyl butyl ester	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	1000315- 17-4	21,2	362,5	84,2 (n=1)		×				×	(1)	Tilsetningsstoff. Ftalater (vanlig labforuresning).
Syklo-oktaatomisk-svovel Cyclic octaatomic sulfur	S ₈	10544-50- 0	23,6	256,5	81,9 (n=1)	×							Tilsetningsstoff. Mulig fargestoff.

Bis(2-etylheksyl)-ftalat Bis(2-ethylhexyl) phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	117-81-7	33,1	390,6	Ikke oppgitt.							Tilsetningsstoff. Ftalat (vanlig labforurensning).
Dietylen-glycol-dibenzoat Diethylene glycol dibenzoate	C ₁₈ H ₁₈ O ₅	120-55-8	33,8	314,3	87 ± 4 (n=2)				×	(2)		Mulig tilsetningsstoff
1,4-benzenkarboksylsyre, bis(2-etylheksyl)-ester 1,4-Benzenedicarboxylic acid. bis(2-ethylhexyl) ester	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	6422-86-2	36,3	390,6	90 ± 4 (n=2)		×	(2)				Mulig tilsetningsstoff
3,7-Dimetyl-1- fenylsulfonyl-2,6- oktadien 3,7-Dimethyl-1- phenylsulfonyl-2,6- octadiene	C ₁₆ H ₂₂ O ₂ S	1000432- 27-5	37,6	278,4	81,5 (n=1)	×	(1)					Mulig tilsetningsstoff. Mulig fargestoff.

Konsentrasjonene i denne tabell 9 er kumulative, noe som vil si at de er lagt sammen for hver dag (56d = 14d + 28d + 56d) ettersom nytt vann ble tilsatt ved hvert prøveuttak. I tillegg er det oppgitt en deteksjonsgrense (LOD) for hvert stoff hvor konsentrasjoner mindre enn deteksjonsgrensen er sett bort ifra (<LOD).

Tabell 9: Konsentrasjonstabell for de samme stoffene som i Tabell 8 (PES) med gjennomsnittlige relative konsentrasjoner og tilhørende standardavvik.

Navn Engelsk navn	CAS-ID	Gjennomsnittlig relativ konsentrasjon etter deteksjonsgrense (LOD) m/std.avvik							
		Lab-blank	LOD	Kontrollpr. nonUV	Kontrollpr. UV	nonUV 56d	14d	28d	56d
2-kloretylbenzoat 2-Chloroethyl benzoate	939-55-9	Ikke oppgitt.	-	-	-	-	-	-	-
Benzosyre Benzoic acid	65-85-0	Ikke detektert	-	0,005	0,024	0,300	0,4 ± 0,1 (n=3)	2,3 ± 0,4 (n=3)	11 ± 3 (n=3)
4-metyl-benzosyre Benzoic acid, 4-methyl	99-94-5	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,013 ± 0,005 (n=3)	0,11 ± 0,05 (n=3)	3 ± 2 (n=3)
2-formyloksy-1-fenyl-etanon Ethanone, 2-formyloxy-1-phenyl-	55153-12-3	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	0,001	0,010 ± 0,005 (n=3)	0,10 ± 0,04 (n=3)	1,1 ± 0,7 (n=3)
Vinylbenzoat Vinyl Benzoate	769-78-8	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,010 ± 0,005 (n=3)	0,10 ± 0,04 (n=3)	1,1 ± 0,7 (n=3)
Ftalid Phthalide	87-41-2	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,010 ± 0,009 (n=3)	0,066 ± 0,005 (n=3)	2 ± 1 (n=3)
4-etylbenzosyre 4-Ethylbenzoic acid	619-64-7	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,02 ± 0,02 (n=3)	0,3 ± 0,2 (n=3)
1,2-etandiol-monobenzoat 1,2-ethanediol monobenzoate	94-33-7	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	1,21 ± 0,08 (n=3)	18 ± 4 (n=3)	126 ± 53 (n=3)
3,3-dimetyl-1(3H)- isobenzofuranon 1(3H)-Isobenzofuranone. 3.3- dimetyl-	1689-09-4	Ikke detektert	-	0,018	0,018	0,095	0,4 ± 0,1 (n=3)	0,7 ± 0,4 (n=3)	0,7 ± 0,4 (n=3)
Acetofenon	98-86-2	0,000 ± 0,001	0,003	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,1 ± 0,1

Acetophenone		(n=8)							(n=3)
Benzosyre, 4-metyl-2-hydroksyetyl-ester Benzoic acid. 4-methyl- 2-hydroxyethyl ester	28129-15-9	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,07 ± 0,02 (n=3)	1,1 ± 0,7 (n=3)	8 ± 5 (n=3)
4-acetylbenzosyre 4-Acetylbenzoic acid	586-89-0	0,003 ± 0,009 (n=8)	0,031	<LOD	<LOD	<LOD	0,3 ± 0,2 (n=3)	1 ± 1 (n=3)	16 ± 8 (n=3)
1,3-benzodioksol-5-karboksylysyre-metyl-ester 1.3-Benzodioxole-5-carboxylic acid. methyl ester	326-56-7	0,05 ± 0,07 (n=8)	0,262	<LOD	<LOD	<LOD	0,363 (n=1)	3 ± 2 (n=3)	19 ± 8 (n=3)
Dietyl-ftalat Diethyl Phthalate	84-66-2	0,5 ± 0,4 (n=8)	1,748	<LOD	3,399	<LOD	4,4 ± 0,9 (n=3)	4,4 ± 0,9 (n=3)	20 ± 10 (n=3)
Benzofenon Benzophenone	119-61-9	0,03 ± 0,04 (n=8)	0,149	<LOD	0,256	1,055	0,3 ± 0,1 (n=2)	0,3 ± 0,2 (n=2)	0,5 ± 0,3 (n=3)
Tereftalsyre Terephthalic acid	100-21-0	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,07 ± 0,03 (n=3)	2 ± 2 (n=3)	19 ± 13 (n=3)
Ftalsyre, syklobutyl-etyl-ester Phthalic acid. cyclobutyl ethyl ester	1000315-41-1	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,16 ± 0,05 (n=3)	0,6 ± 0,6 (n=3)	3 ± 2 (n=3)
Isobutyl-metyl-ester-tereftalatsyre Terephthalic acid. isobutyl methyl ester	1000382-97-0	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,16 ± 0,05 (n=3)	1,4 ± 0,5 (n=3)	2,2 ± 0,2 (n=3)
Isopropylmyristat Isopropyl myristate	110-27-0	Ikke detektert	-	0,084	0,082	0,620	0,17 ± 0,09 (n=3)	1,4 ± 0,5 (n=3)	2,2 ± 0,2 (n=3)
Ftalsyre, 6-etyl-3-octyl-butyl-ester Phthalic acid. 6-ethyl-3-octyl butyl ester	1000315-17-4	0,16 ± 0,08 (n=8)	0,415	0,415	0,563	<LOD	0,643 (n=1)	0,643 (n=1)	7 ± 8 (n=3)
Syklo-oktaatomisk-svovel Cyclic octaatomic sulfur	10544-50-0	0,01 ± 0,01 (n=8)	0,038	<LOD	<LOD	0,367	0,07 ± 0,04 (n=2)	0,07 ± 0,04 (n=2)	0,13 ± 0,05 (n=2)
Bis(2-etylheksyl)-ftalat Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	0,14 ± 0,06 (n=8)	0,336	<LOD	<LOD	0,374	0,8 ± 0,1 (n=2)	0,8 ± 0,1 (n=2)	1,0 ± 0,4 (n=2)

Dietylen-glycol-dibenzoat Diethylene glycol dibenzoate	120-55-8	Ikke detektert	-	0,004	Ikke detektert	Ikke detektert	0,01 ± 0,01 (n=3)	0,014 ± 0,009 (n=3)	0,8 ± 0,3 (n=3)
1,4-benzenkarboksylsyre, bis(2-etylheksyl)-ester 1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	6422-86-2	0,03 ± 0,02 (n=8)	0,081	<LOD	<LOD	<LOD	0,16 ± 0,03 (n=2)	0,16 ± 0,03 (n=2)	0,16 ± 0,03 (n=2)
3,7-Dimetyl-1-fenylsulfonyl- 2,6-oktadien 3,7-Dimethyl-1- phenylsulfonyl-2,6-octadiene	1000432-27-5	0,2 ± 0,1 (n=8)	0,496	2,976	1,447	1,710	<LOD	<LOD	0,75 ± 0,02 (n=2)

Tabell 10 er en matchtabell for stoffene funnet i sjøvannsprøvene av PA, samt kontrollprøver og lab-blanker. Tabellen inneholder også tilleggsinformasjon om stoffene og kommentar om sannsynlig opprinnelse. Match% er oppgitt som gjennomsnittet av match funnet i sjøvannsprøvene av PA.

Tabell 10: Matchtabell for stoffer funnet i sjøvannsprøvene av polyamid (PA), samt kontrollprøver og lab-blanker.

Navn Engelsk navn	Formel	CAS-ID	RT	Molekyl vekt [g/mol]	Match [%]	nonUV	14d	28d	56d	SW ctrl	Lab-blank	Kommentar
1,2,4-triazin- 3,5(2H,4H)-dion 1,2,4-Triazine- 3,5(2H,4H)-dione	C ₃ H ₃ N ₃ O ₂	461-89-2	5,2	113,08	88 ± 3 (n=5)		✗ (2)	✗ (2)	✗ (1)			Mulig tilsetningsstoff. UV- absorberende.
2-kloretylbenzoat 2-Chloroethyl benzoate	C ₉ H ₉ ClO ₂	939-55-9	5,4	184,62	85 ± 3 (n=3)	✗ (1)	✗ (1)	✗ (1)				Mulig tilsetningsstoff
Trimetylaluminium Trimethylaluminum	C ₃ H ₉ Al	75-24-1	6,3	72,09	85,5 (n=1)				✗ (1)			Prosessrelatert. Katalysator i plastproduksjon.
Kaprolaktam Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO	105-60-2	7	113,16	93 ± 3 (n=2)	✗ (1)	✗ (1)					Degraderingsprodukt. Startprodukt i produksjon av PA.
N-heksyl-akrylamid Acrylamide, N-hexyl	C ₉ H ₁₇ NO	40525- 04-0	7,3	155,24	83,4 ± 0,6 (n=2)		✗ (2)					Degraderingsprodukt
6-azatymin 6-Azathymine	C ₄ H ₅ N ₃ O ₂	932-53-6	10,2	127,1	85 ± 2 (n=2)			✗ (2)				Mulig tilsetningsstoff
O-metyloksim- acetaldehyd Acetaldehyde, O- methyloxime	C ₃ H ₇ NO	33581- 43-0	10,5	73,09	80,1 (n=1)		✗ (1)					Prosessrelatert eller mulig biprodukt fra produksjon av kaprolaktam.
5-metyl-1H- benzotriazol. 1H-Benzotriazole. 5- methyl-	C ₇ H ₇ N ₃	136-85-6	13,6/ 14,5	133,15	91,9 ± 0,6 (n=2)	✗ (2)						Mulig tilsetningsstoff
Dietyl-ftalat Diethyl Phthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	84-66-2	15,3	222,24	90 ± 3 (n=5)	✗ (1)	✗ (3)	✗ (1)		✗ (2)	✗ (3)	Tilsetningsstoff. Ftalat (vanlig labforurensing)

N-pentyl-isobutyramid Isobutyramide. N-pentyl-	C ₉ H ₁₉ NO	1000407-08-9	15,9	157,25	85,2 (n=1)				×			Degraderingsprodukt
2,2,4-trimetyl-1,3-pentadiol-diisobutyrat 2.2.4-Trimethyl-1.3-pentenediol diisobutyrate	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	6846-50-0	16	286,41	85 ± 3 (n=5)	×	×	×		×		Tilsetningsstoff
Benzofenon Benzophenone	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	16	182,22	95,2 (n=1)	×						Tilsetningsstoff
Trietylaluminium Aluminium. triethyl-	C ₆ H ₁₅ Al	97-93-8	18,1	114,16	84,4 (n=1)				×			Prosessrelatert. Katalysator i plastproduksjon.
4,6-dihydroksy-2-metylpyrimidin 4.6-Dihydroxy-2-methylpyrimidine	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	40497-30-1	19,8	126,11	85,5 (n=1)				×			Mulig tilsetningsstoff
Isopropyl-myristat Isopropyl myristate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	110-27-0	21	270,5	84,1 (n=1)			×				Mulig tilsetningsstoff
Ftalsyre, 6-etyl-3-octyl-butyl-ester Phthalic acid. 6-ethyl-3-octyl butyl ester	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	1000315-17-4	21,2	362,5	82,0 (n=1)	×						Tilsetningsstoff. Ftalat (vanlig labforurensning).
Heksa-hydro-1,3,5-trimetyl-1,3,5-triazin 1.3.5-Triazine. hexahydro-1.3.5-trimethyl-	C ₆ H ₁₅ N ₃	108-74-7	25,8	129,20	80,4 (n=1)			×				Mulig tilsetningsstoff
1,8-diazasyklotetradekan-2,7-dion 1.8-Diazacyclotetradecane-2.7-dione	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	4266-66-4	27,1	226,32	82,1 (n=1)		×					Degraderingsprodukt
Bis(2-etylheksyl)-ftalat Bis(2-ethylhexyl) phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	117-81-7	33,1	390,6	Ikke oppgitt.							Tilsetningsstoff. Ftalat (vanlig labforurensning).

3,7-dimetyl-1-fenylsulfonyl-2,6-oktadien 3,7-Dimethyl-1-phenylsulfonyl-2,6-octadiene	C ₁₆ H ₂₂ O ₂ S	1000432-27-5	37,6	278,4	83,1 (n=1)		✘ (1)					Mulig ilsetningsstoff eller fargestoff.
---	--	--------------	------	-------	---------------	--	----------	--	--	--	--	---

Konsentrasjonene i denne tabell 11 er kumulative, noe som vil si at de er lagt sammen for hver dag (56d = 14d + 28d + 56d) ettersom nytt vann ble tilsatt ved hvert prøveuttak. I tillegg er det oppgitt en deteksjonsgrense (LOD) for hvert stoff hvor konsentrasjoner mindre enn deteksjonsgrensen er sett bort ifra (<LOD).

Tabell 11: Konsentrasjonstabell for de samme stoffene som i Tabell 10 (PA) med gjennomsnittlige relative konsentrasjoner og tilhørende standardavvik.

Navn Engelsk navn	CAS-ID	Gjennomsnittlig relativ konsentrasjon etter deteksjonsgrense (LOD) m/std.avvik							
		Lab-blank	LOD	Kontrollpr. nonUV	Kontrollpr. UV	nonUV 56d	14d	28d	56d
1,2,4-triazin-3,5(2H,4H)-dion 1,2,4-Triazine-3,5(2H,4H)-dione	461-89-2	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,3 ± 0,2 (n=3)	0,7 ± 0,4 (n=3)	0,9 ± 0,8 (n=3)
2-kloretylbenzoat 2-Chloroethyl benzoate	939-55-9	Ikke detektert	-	0,013	0,024	0,432	0,2 ± 0,1 (n=3)	0,31 ± 0,09 (n=3)	0,4 ± 0,2 (n=3)
Trimetylaluminium Trimethylaluminum	75-24-1	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,09 ± 0,03 (n=3)	0,2 ± 0,1 (n=3)	0,2 ± 0,1 (n=3)
Kaprolaktam Caprolactam	105-60-2	Ikke detektert	-	0,033	Ikke detektert	0,077	0,1 ± 0,1 (n=3)	0,1 ± 0,1 (n=3)	0,1 ± 0,1 (n=3)
N-heksyl-akrylamid Acrylamide, N-hexyl	40525-04-0	0,000 ± 0,001 (n=8)	0,003	<LOD	<LOD	<LOD	0,15 ± 0,04 (n=3)	0,15 ± 0,05 (n=3)	0,15 ± 0,05 (n=3)
6-azatymmin 6-Azathymine	932-53-6	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	0,037	0,1 ± 0,1 (n=3)	0,4 ± 0,2 (n=3)	0,4 ± 0,3 (n=3)
O-metyloksim- acetaldehyd Acetaldehyde, O- methyloxime	33581-43-0	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,05 ± 0,03 (n=3)	0,11 ± 0,06 (n=3)	0,2 ± 0,1 (n=3)
5-metyl-1H-benzotriazol. 1H-Benzotriazole, 5- methyl-	136-85-6	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	0,709 og 0,756*	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert
Dietyl-ftalat Diethyl Phthalate	84-66-2	0,5 ± 0,4 (n=8)	1,748	<LOD	3,399	<LOD	2,305 (n=1)	2,305 (n=1)	2,305 (n=1)
N-pentyl-isobutyramid Isobutyramide, N-pentyl-	1000407-08-9	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,12 ± 0,06 (n=3)	0,3 ± 0,2 (n=3)
2,2,4-trimetyl-1,3- pentadiol-diisobutyrat 2.2.4-Trimethyl-1.3- pentanediol diisobutyrate	6846-50-0	0,5 ± 0,2 (n=8)	1,270	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1,348 (n=1)	1,348 (n=1)
Benzofenon Benzophenone	119-61-9	0,003 ± 0,004 (n=8)	0,015	0,018	<LOD	1,581	0,019 ± 0,003	0,039 ± 0,004	0,05 ± 0,01 (n=3)

							(n=2)	(n=3)	
Trietylaluminium Aluminium, triethyl-	97-93-8	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,06 ± 0,05 (n=3)	0,2 ± 0,1 (n=3)
4,6-dihydroksy-2-metylpyrimidin 4.6-Dihydroxy-2-methylpyrimidine	40497-30-1	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,07 ± 0,04 (n=3)	0,15 ± 0,09 (n=3)
Isopropyl-myristat Isopropyl myristate	110-27-0	0,13 ± 0,06 (n=8)	0,319	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,374 (n=1)	0,374 (n=1)
Ftalsyre, 6-etyl-3-octyl-butyl-ester Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester	1000315-17-4	0,16 ± 0,08 (n=8)	0,415	0,415	0,563	0,440	0,535 (n=1)	0,54 ± 0,01 (n=2)	0,54 ± 0,01 (n=2)
Heksahydro-1,3,5-trimetyl-1,3,5-triazin 1.3.5-Triazine, hexahydro-1.3.5-trimethyl-	108-74-7	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,2 ± 0,2 (n=3)	0,2 ± 0,2 (n=3)	0,2 ± 0,2 (n=3)
1,8-diazasyklotetradekan-2,7-dion 1.8-Diazacyclotetradecane-2.7-dione	4266-66-4	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	9,103	8 ± 6 (n=3)	8 ± 6 (n=3)	8 ± 6 (n=3)
Bis(2-etylheksyl)-ftalat Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	0,14 ± 0,06 (n=8)	0,336	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,462 (n=1)	0,462 (n=1)
3,7-dimetyl-1-fenylsulfonyl-2,6-oktadien 3,7-Dimethyl-1-phenylsulfonyl-2,6-octadiene	1000432-27-5	0,2 ± 0,1 (n=8)	0,496	2,976	1,447	1,486	<LOD	<LOD	1,190 (n=1)

* Forbindelsen ble funnet ved to forskjellige retensjonstider og har derfor oppgitt to relative konsentrasjoner.

Tabell 12 er en matchtabell for stoffene funnet i sjøvannsprøvene av ull (behandlet), samt kontrollprøver og lab-blanker. Tabellen inneholder også tilleggsinformasjon om stoffene og kommentar om sannsynlig opprinnelse. Match% er oppgitt som gjennomsnittet av match funnet i sjøvannsprøvene av ull.

Tabell 12: Matchtabell for stoffer funnet i sjøvannsprøvene av ull (behandlet), samt kontrollprøver og lab-blanker.

Navn Engelsk navn	Formel	CAS-ID	RT	Molekylvekt [g/mol]	Match [%]	nonUV	14d	28d	56d	SW ctrl	Lab-blank	Kommentar
Bensosyre Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	65-85-0	5,5	122,12	92 ± 4 (n=3)	✗ (1)	✗ (1)		✗ (1)			Tilsetningsstoff/ prosessrelatert/degraderingsp rodukt. UV-absorberende. Brukt i produksjon av kaprolaktam.
Kaprolaktam Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO	105-60-2	7	113,16	89 ± 2 (n=2)		✗ (1)		✗ (1)			Degraderingsprodukt. Startprodukt i produksjon av PA.
Benzamid Benzamide	C ₇ H ₇ NO	55-21-0	8,8	121,14	80,9 ± 0,6 (n=4)		✗ (1)	✗ (2)	✗ (1)			Ukjent/tilsetningsstoff. Mulig UV-absorberende.
1,2,4,5-Tetratian 1.2.4.5-Tetrathiane	C ₂ H ₄ S ₄	291-22-5	9,2	156,3	88 ± 2 (n=4)		✗ (2)	✗ (2)				Degraderingsprodukt
4-hydroksey- benzaldehyd Benzaldehyde, 4- hydroxy-	C ₇ H ₆ O ₂	123-08-0	9,8	122,12	84 ± 3 (n=2)		✗ (1)	✗ (1)				Tilsetningsstoff. Mulig degradert tilsetningsstoff.
Benzenacetamid Benzeneacetamide	C ₈ H ₉ NO	103-81-1	10,2	135,16	87 ± 5 (n=8)		✗ (3)	✗ (2)	✗ (3)			Mulig tilsetningsstoff
2,3-dihydro-4-metyl- 1H-indol 1H-indole, 2,3- dihydro-4-methyl	C ₉ H ₁₁ N	62108- 16-1	12,0	133,19	96 ± 2 (n=9)		✗ (3)	✗ (3)	✗ (3)			Mulig tilsetningsstoff/ degraderingsprodukt. Degradering fra aminosyrer.
Heksatian Hexathiane	S ₆	13798- 23-7	12,7	192,4	95 ± 4 (n=7)		✗ (3)	✗ (2)	✗ (2)			Degraderingsprodukt
Dietyl-ftalat Diethyl Phthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	84-66-2	15,3	222,24	91 ± 6 (n=7)	✗ (1)	✗ (3)	✗ (3)		✗ (2)	✗ (3)	Tilsetningsstoff. Ftalat (vanlig labforurensning).
Lentionin Lenthionine	C ₂ S ₅	292-46-6	15,5	188,4	94 ± 1 (n=4)		✗ (2)	✗ (2)				Degraderingsprodukt

Benzofenon Benzophenone	C ₁₃ H ₁₀ O	119-61-9	16,0	182,22	96,6 (n=1)	✗ (1)						Tilsetningsstoff
Heksatiepan Hexathiepane	CH ₂ S ₆	17233-71-5	17,3	206,4	83 ± 2 (n=3)		✗ (1)	✗ (2)				Degraderingsprodukt
Ftalsyre, 6-etyl-3-octyl-butyl-ester Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	1000315-17-4	21,2	362,5	80,6 ± 0,7 (n=2)		✗ (1)	✗ (1)				Tilsetningsstoff. Ftalat (vanlig labforurensning).
Syklisk oktaatomisk svovel Cyclic octaatomic sulfur	S ₈	10544-50-0	23,6	256,52	93 ± 4 (n=7)		✗ (3)	✗ (2)	✗ (2)			Mulig degrading, også brukt som fargestoff (gult).
Bis-(2-etylheksyl)-ftalat Bis(2-ethylhexyl) phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	117-81-7	33,1	390,6	Ikke oppgitt.							Tilsetningsstoff. Ftalat (vanlig labforurensning).
3,7-dimetyl-1-fenylsulfonyl-2,6-oktadien 3,7-Dimethyl-1-phenylsulfonyl-2,6-octadiene	C ₁₆ H ₂₂ O ₂ S	1000432-27-5	37,6	278,4	80,5 (n=1)	✗ (1)						Mulig tilsetningsstoff eller fargestoff.

Konsentrasjonene i tabell 13 er kumulative, noe som vil si at de er lagt sammen for hver dag (56d = 14d + 28d + 56d) ettersom nytt vann ble tilsatt ved hvert prøveuttak. I tillegg er det oppgitt en deteksjonsgrense (LOD) for hvert stoff hvor konsentrasjoner mindre enn deteksjonsgrensen er sett bort ifra (<LOD).

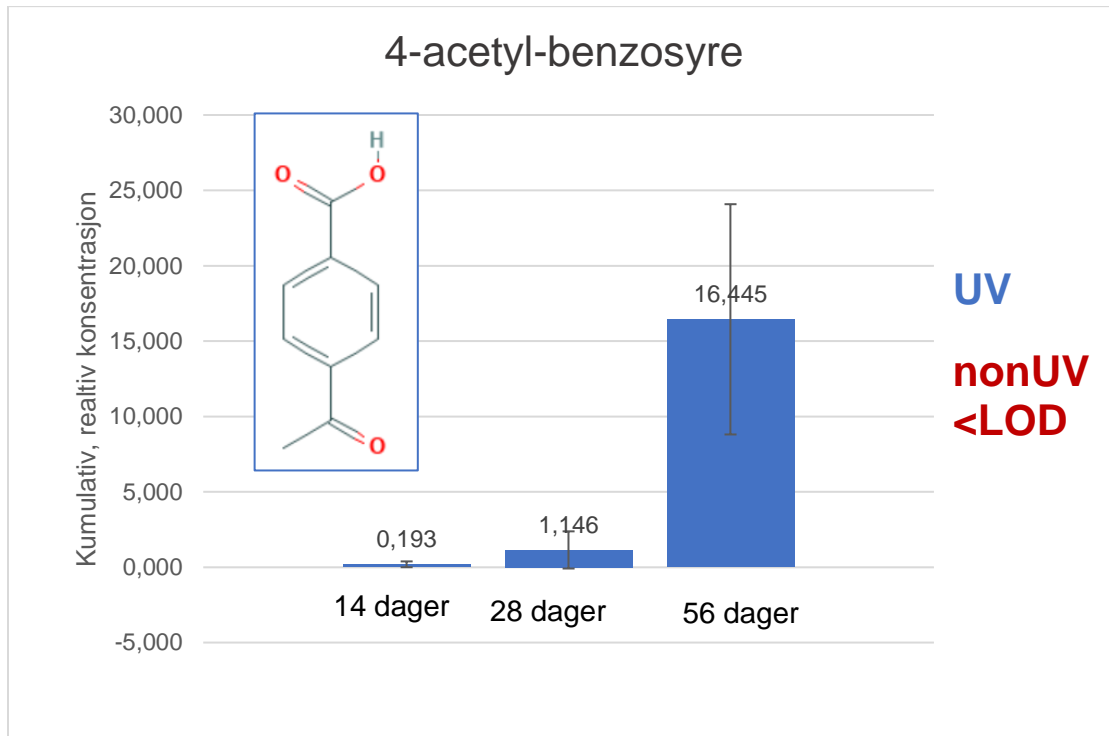
Tabell 13: Konsentrasjonstabell for de samme stoffene som i Tabell 12 (ull behandlet) med gjennomsnittlige relative konsentrasjoner og tilhørende standardavvik.

Navn Engelsk navn	CAS-ID	Gjennomsnittlig relativ konsentrasjon etter deteksjonsgrense (LOD) m/std.avvik							
		Lab-blank	LOD	Kontrollpr. nonUV	Kontrollpr. UV	nonUV 56d	14d	28d	56d
Benzosyre Benzoic acid	65-85-0	Ikke detektert	-	0,015	0,024	0,152	0,9 ± 0,3 (n=3)	1,6 ± 0,5 (n=3)	3 ± 2 (n=3)
Kaprolaktam Caprolactam	105-60-2	Ikke detektert	-	0,154	Ikke detektert	Ikke detektert	0,2 ± 0,3 (n=3)	0,2 ± 0,3 (n=3)	0,3 ± 0,3 (n=3)
Benzamid Benzamide	55-21-0	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,05 ± 0,01 (n=3)	0,13 ± 0,01 (n=3)	0,29 ± 0,06 (n=3)
1,2,4,5-Tetratian 1.2.4.5-Tetrathiane	291-22-5	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,6 ± 0,5 (n=3)	2 ± 1 (n=3)	2 ± 1 (n=3)
4-hydroksy-benzaldehyd Benzaldehyde, 4- hydroxy-	123-08-0	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	0,081	0,4 ± 0,5 (n=3)	1 ± 1 (n=3)	1 ± 1 (n=3)
Benzenacetamid Benzeneacetamide	103-81-1	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	0,016	0,6 ± 0,3 (n=3)	1,1 ± 0,7 (n=3)	3 ± 2 (n=3)
2,3-dihydro-4-metyl- 1H-indol 1H-indole, 2,3-dihydro- 4-methyl	62108-16-1	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	2,03 ± 0,09 (n=3)	4 ± 1 (n=3)	6,3 ± 0,8 (n=3)
Heksatian Hexathiane	13798-23-7	0,002 ± 0,005 (n=8)	0,017	<LOD	<LOD	0,080	5 ± 1 (n=3)	10 ± 6 (n=3)	14 ± 1 (n=3)
Dietyl-ftalat Diethyl Phthalate	84-66-2	0,5 ± 0,4 (n=8)	1,748	<LOD	<LOD	<LOD	6 ± 1 (n=3)	7 ± 1 (n=3)	7 ± 1 (n=3)
Lentionin Lenthionine	292-46-6	0,001 ± 0,001 (n=8)	0,005	<LOD	<LOD	<LOD	2 ± 1 (n=3)	6 ± 5 (n=3)	6 ± 5 (n=3)
Benzofenon Benzophenone	119-61-9	0,004 ± 0,005 (n=8)	0,020	<LOD	<LOD	4,906	<LOD	0,04 ± 0,02 (n=3)	0,07 ± 0,02 (n=3)
Heksatiepan Hexathiepane	17233-71-5	Ikke detektert	-	Ikke detektert	Ikke detektert	Ikke detektert	0,08 ± 0,04 (n=3)	0,18 ± 0,07 (n=3)	0,23 ± 0,06 (n=3)

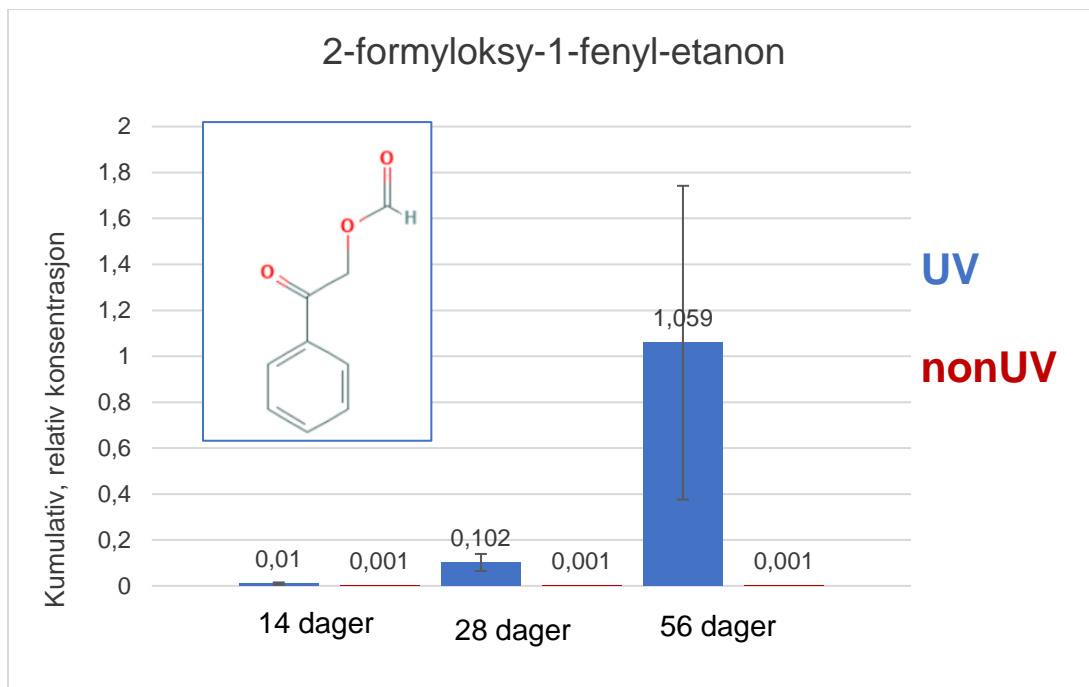
Ftalsyre, 6-etyl-3-oktyl-butyl-ester Phthalic acid. 6-ethyl-3-octyl butyl ester	1000315-17-4	0,16 ± 0,08 (n=8)	0,415	0,415	0,563	<LOD	0,573 (n=1)	1,228 (n=1)	1,228 (n=1)
Syklisk oktaatomisk svovel Cyclic octaatomic sulfur	10544-50-0	0,00 ± 0,01 (n=8)	0,034	<LOD	<LOD	0,079	6 ± 4 (n=3)	11 ± 8 (n=3)	12 ± 9 (n=3)
Bis-(2-etylheksyl)-ftalat Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	0,14 ± 0,06 (n=8)	0,336	<LOD	<LOD	0,421	0,7 ± 0,2 (n=2)	0,9 ± 0,5 (n=2)	0,9 ± 0,5 (n=2)
3,7-dimetyl-1-fenylsulfonyl-2,6-oktadien 3,7-Dimethyl-1-phenylsulfonyl-2,6-octadiene	1000432-27-5	0,2 ± 0,1 (n=8)	0,496	2,976	1,447	2,120	0,939 (n=1)	0,939 (n=1)	2 ± 2 (n=3)

Vedlegg 5: Vedlagte grafer med kumulative konsentrasjoner for PES og ull.

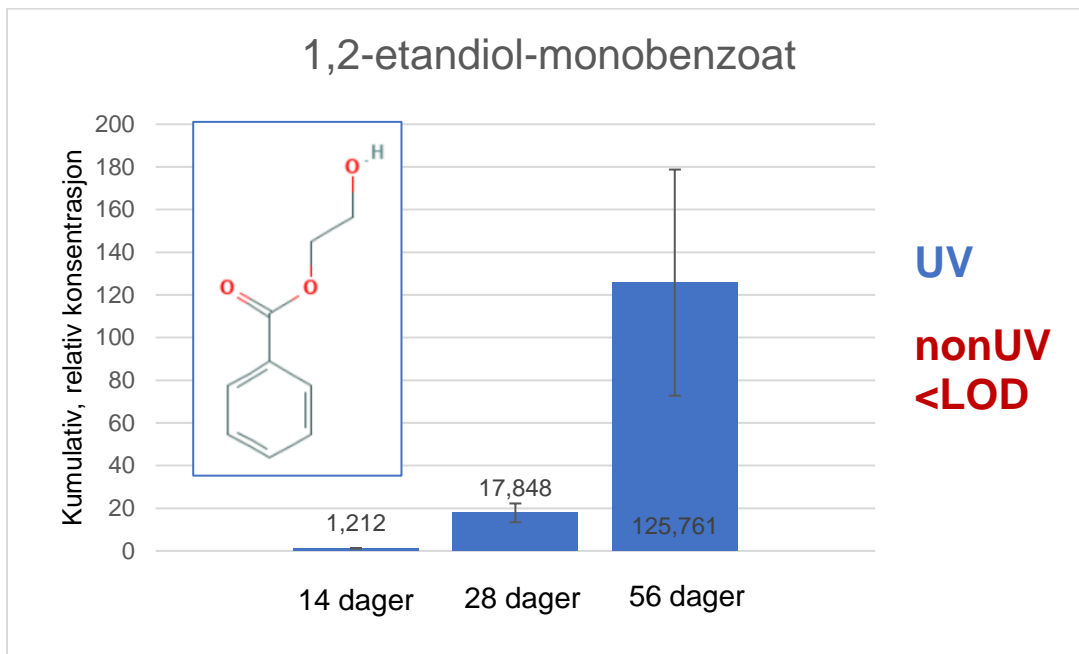
Vedlagte grafer for stoffer funnet i ekstrakt fra polyester PES:



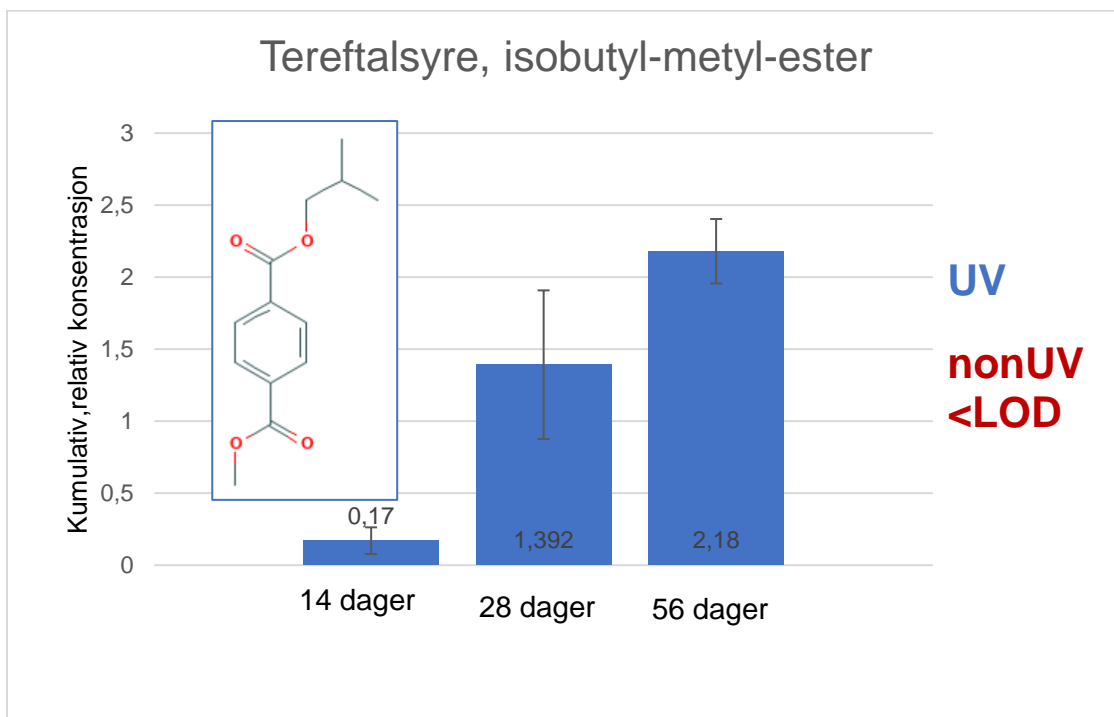
Figur 49: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 4-acetyl-benzosyre i sjøvann under eksponering av PES.



Figur 50: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 2-formyloksy-1-fenyl-etanon i sjøvann under eksponering av PES.

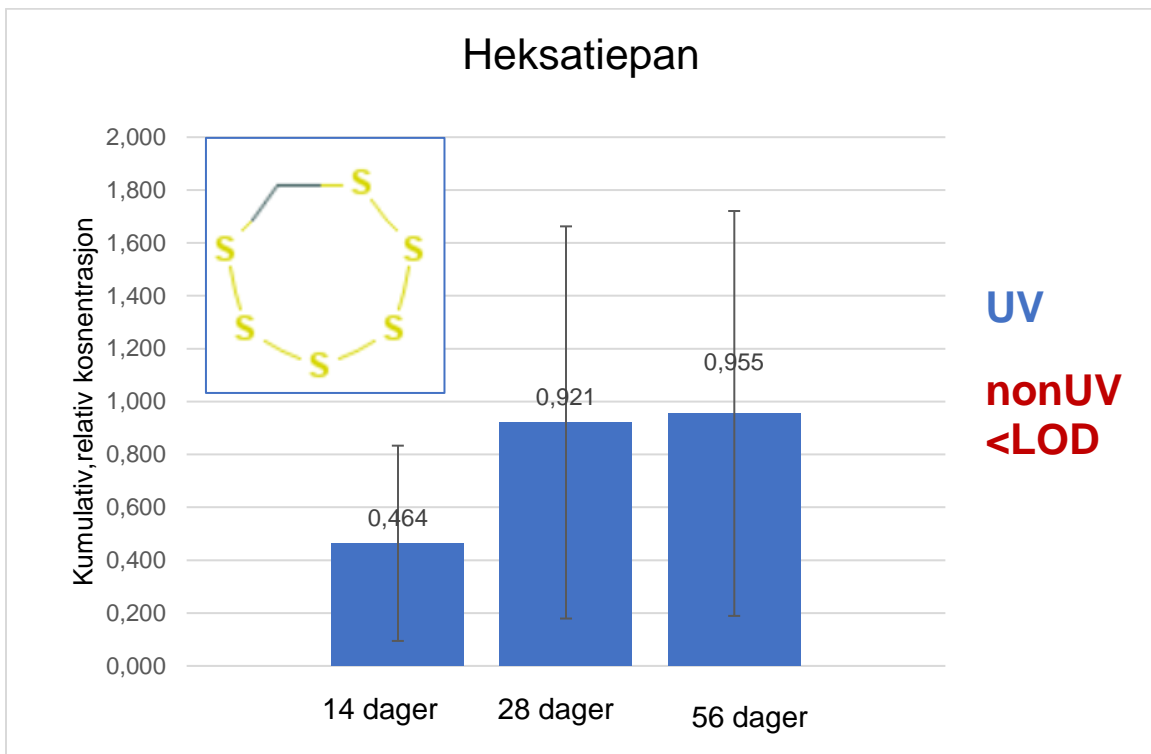


Figur 51: Kumulativ, relativ konsentrasjon av 1,2-etandion-monobenzoat i sjøvann under eksponering av PES.

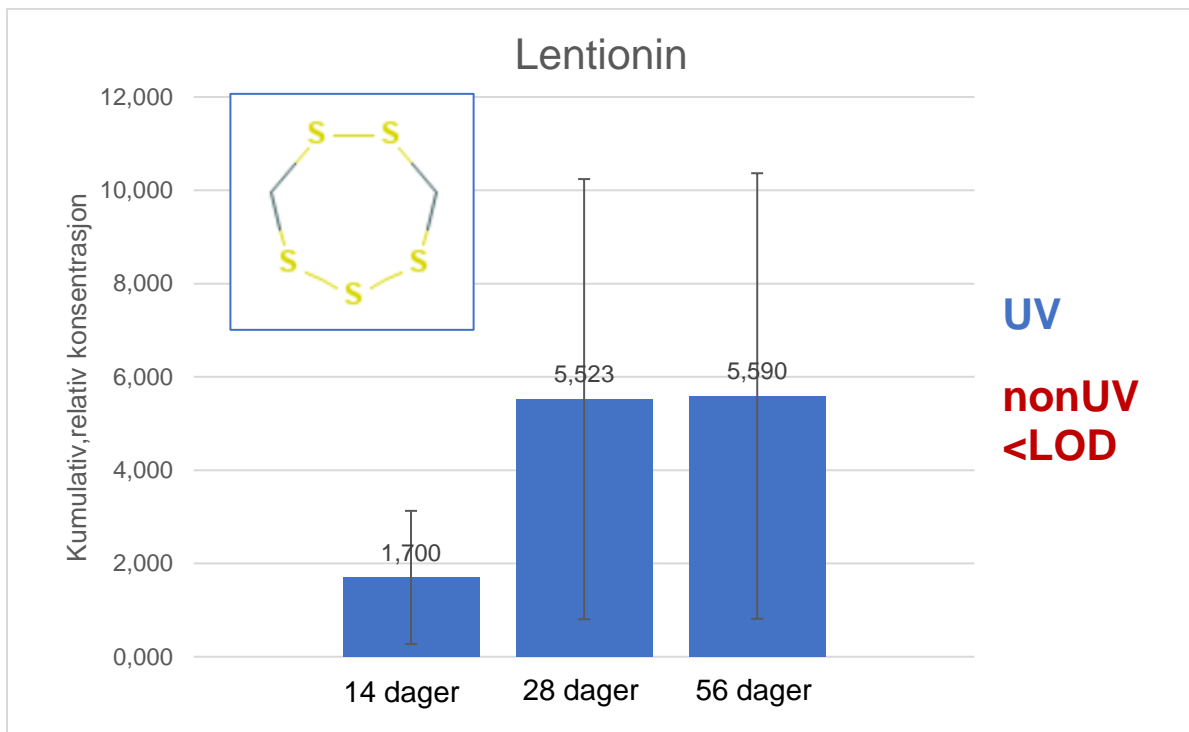


Figur 52: Kumulativ, relativ konsentrasjon av tereftalsyre, isobutyl-metyl-ester i sjøvann under eksponering av PES.

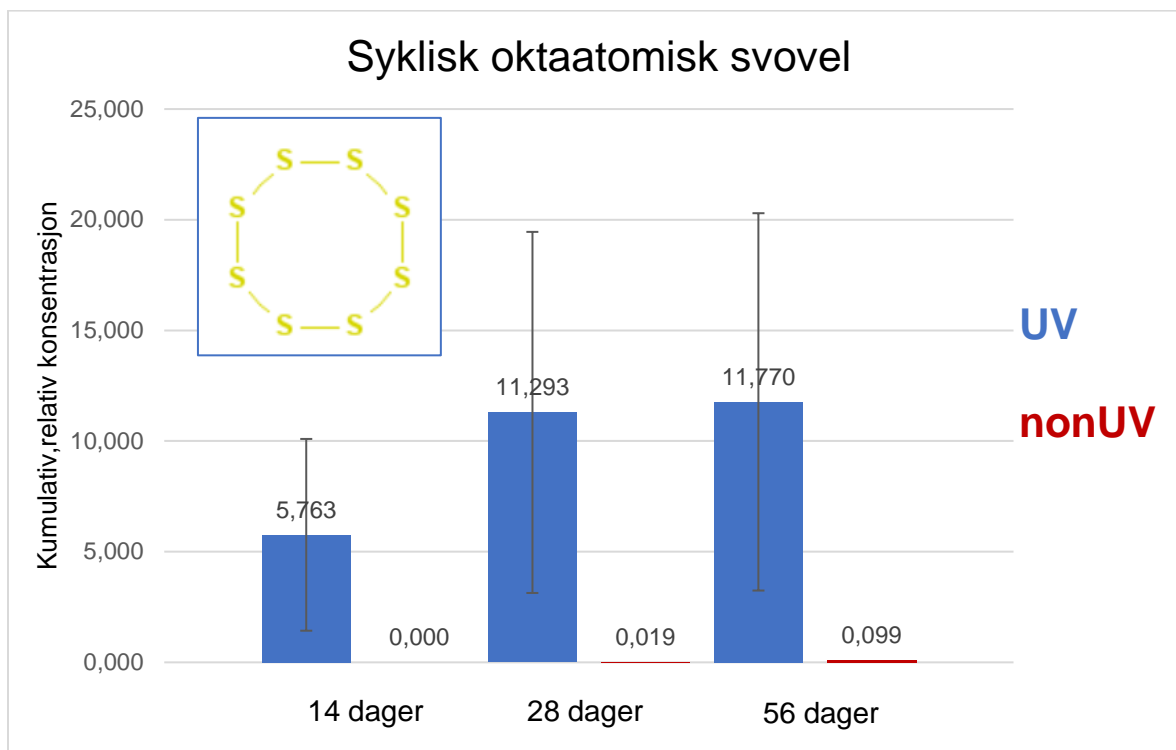
Vedlagte grafer for stoffer funnet i ekstrakt fra ull:



Figur 53: Kumulativ, relativ konsentrasjon av heksatiepan i sjøvann under eksponering av ull.



Figur 54: Kumulativ, relativ konsentrasjon av lentionin i sjøvann under eksponering av ull.



Figur 55: Kumulativ, relativ konsentrasjon av syklisk oktaatomisk svovel i sjøvann under eksponering av ull.

Vedlegg 6: Risikovurderingsskjema for SEM, ekstraksjon av sjøvannsprøver og GC-MS.

Sputter Coater og SEM:

NTNU		Utarbeidet av	Nummer	Dato	
	Kartlegging av risikofylt aktivitet	HMS-avd.	HMSRV2601	22.03.2011	
HMS		Godkjent av	Side	Erstatter	
		Rektor		01.12.2006	

Enhet: Gull-sputter coater og SEM **Dato:** 06.02.2020

Linjeleder: Tor Grande

Deltakere ved kartleggingen (m/ funksjon): Andrey Kosinskiy, Anette S. Groven og Ingrid A. Hovsbakken.
(Ansv. veileder, student, evt. medveiledere, evt. andre m. kompetanse)

Kort beskrivelse av hovedaktivitet/hovedprosess: Bacheloroppgave. UV-degradering av mikroplastfibre.

Er oppgaven er rent teoretisk? (JA/NEI) NEI
"JA" betyr at veileder innestår for at oppgaven ikke inneholder noen aktiviteter som krever risikovurdering. I dette tilfellet er det ikke nødvendig å fylle ut resten av skjemaet



Skal du motta prøver fra industri? (JA/NEI) NEI
"JA" betyr separat risikovurdering av prøvene individuelt

Er det trygt å utføre arbeidet utenfor normal arbeidstid (8-17)? (JA/NEI) NEI

Signaturer: Ansvarlig veileder: Kosinskiy Student: Anette Groven Ingrid A Hovsbakken

ID nr.	Aktivitet/prosess	Ansvarlig	Eksisterende dokumentasjon	Eksisterende sikringstiltak	Lov, forskrift o.l.	Kommentar
1	Rensing med etanol.	Anette G. og Ingrid A. H.				Vernebriller og hansker.
2	UV-lys (gull-sputter).	Anette G. og Ingrid A. H.				Vernebriller. Unngå å se direkte på det blå lyset.
3	Lekasje av Argon-gass.	Anette G. og Ingrid A. H.				Sjekk om alle overgangssianger er koblet til apparatet. Passe på å stenge ventil etter bruk.

Figur 56: Kartlegging av risikofylt aktivitet for Sputter Coater og SEM.

NTNU	<h1>Risikovurdering</h1>	Utarbeidet av	Nummer	Dato	
		HMS-avd.	HMSRV2603	04.02.2011	
HMS /KS		Godkjent av	Side	Erstatter	
		Rektor		09.02.2010	

Enhet: Gull-sputter coater og SEM Dato: 06.02.2020

Linjeleder: Tor Grande

Deltakere ved risikovurderingen (m/ funksjon):

(Ansv. veileder, student, evt. medveiledere, evt. andre m. kompetanse)

Andrey Kosinskiy, Anette S. Groven og Ingrid A. Hovsbakken

Risikovurderingen gjelder hovedaktivitet:

Bacheloroppgave. UV-degradering av mikroplastfibre.

Signaturer:

Ansvarlig veileder:

Kosinskiy


Student:

Anette S. Groven Ingrid A. Hovsbakken

ID nr.	Aktivitet/prosess fra kartleggingsskjemaet	Mulig uønsket hendelse	Vurdering av sannsynlighet (1-5)	Vurdering av konsekvens				Risiko-verdi (menneske)	Kommentarer/ status Forslag til tiltak
				Menneske (A-E)	Ytre miljø (A-E)	Øk./ materiell (A-E)	Om-dømme (A-E)		
1	Rensing med etanol.	Etanol i øyet.	1	A				A1	
2	UV-lys (gull-sputter).	Synsskade.	2	B				B2	
3	Lekasje av Argon-gass.	Innhalering av for store mengder argon-gass.	1	A				A1	Ikke ansett som en farlig gass for mennesker, svært lite reaktiv.


Figur 57: Risikovurderingsskjema for Sputter Coater og SEM.

Ekstraksjon av sjøvannsprøver:

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
				Enhet: SINTEF Ocean AS Bygning: SeaLab		Dato: 22.05.2019 Deltagere: MAM, LIS, MUR Linjeleder: KB									
		Sted / bygning / rom / rigg / utstyr/ aktivitet: Ekstraksjon av vannprøver													
Id	Delaktivitet	Mulig uønsket hendelse	Eksisterende barrierer	Risikoverdi med eksisterende tiltak			Nye barrierer / risikoreducerende tiltak (handlingsplan)	Risikoverdi med nye tiltak			Ansvarlig Frist	Status			
				Menneske	Ytre miljø	Økonomi / materiell		Menneske	Ytre miljø	Økonomi / materiell					
1	Arbeid med kjemikalier	Ikke kjent med farene kjemikalier utgjør og konsekvensene ved eksponering	SDS for kjemikalier skal gjennomgås på oppstartsmøter. Alle har selv ansvar for å settes seg inn i sikkerhetsdatabladet til kjemikaliet.	C4			Det er utarbeidet en sjekkliste for punkter som skal gjennomgås på oppstartsmøter (fra lab.ståsted). Blant annet skal SDS gjennomgås.	C3							
2	Føring av journal	Mangelfull dokumentering av vekt, temperatur og øvrige opplysninger.	God opplæring før gjennomføring.			A3									
3	Generelt laboratoriearbeid	Søl i øyne og på kropp/klær. Forveksling av prøver ved overføring. Inndamping til tørrhet. Bruk av feil løsningsmiddel	Standard verneutstyr; Frakk, briller og hansker til riktig formål. Jobbe konsentrert, følge prosedyre og ikke gå fra prøver som står til neddamping.	A1		A2									
4	Bruk av skilletrakter	Lekkasje i hane. Trykk i trakt.	Bruk av folie under oppsett - var på lyd av lekkasje. Avtrekkskapet beskytter mot flygende kork(er)	A1		A1									
5	Skilletrakt i stativ	Skilletrakt i stativ veltet	Store stativ til store prøver	C1		C1	Det kan vurderes å kjøpe inn flere store og stødige stativer.								
6	Risting	Søl	Standard verneutstyr samt bruk av løsemiddelbestandig forkle.	A1											
7	Neddamping på TurboVap - egen risikovurdering														
8	Neddamping av prøver på varmeblokk (egen risikovurdering) med nitrogen.	Prøve til tørrhet - tap av prøve				A2									

Figur 58: Risikovurderingsskjema for ekstraksjon av sjøvannsprøver.

GC-MS:

2	Enhet: SINTEF Ocean AS Bygning: Sealab Rom eller rigg / utstyr: 2.458 - Analyselab/ GC-MS 3, SVOC, MKLS- 020 med injektor MKLS-021 og detektor MKLS-022								Dato: 18-11-2014 Deltagere: IKA, MUR, IBS, JOB, KB Linjeleder: KB				
7	Id	Aktivitet	Mulig uønsket hendelse	Eksisterende barrierer	Risikoverdi med eksisterende tiltak			Nye barrierer / risikoreduserende tiltak (handlingsplan)	Risikoverdi med nye tiltak			Ansvarlig Frist	Status
8					Menneske	Ytre miljø	Ondømme		Økonomi / materiell	Menneske	Ytre miljø		
9	1	Vedlikehold av GC-MS	Brannskader pga varme deler i injektor, detektor eller ved åpning av døra. Stikkskader fra nål.	Varmen skal alltid slås av før vedlikehold utføres. Kun opplært personell med en viss kompetanse har lov å utføre vedlikehold av denne typen analyseinstrumenter. Hansker brukes i noen tilfeller for å unngå kontaminering.	A1								
10	2	Vedlikehold av GC-MS	Brannskader pga varme deler i injektor, detektor eller ved åpning av døra der varmen ikke er slått av		A3								
11	3	Analyse av prøver	Brannskader og stikkskader fra nål	Ingen fare for skader ved kjøring av prøver da instrumentet er lukket.	A1								

Figur 59: Risikovurderingsskjema for GC-MS.

Vedlegg 7: Populærvitenskapelig artikkel

Dette gjør sola med mikrofibre fra klærne dine

Mikroplast er et fenomen som er blitt mer og mer omtalt de siste årene. Du har helt sikkert hørt om forurensingen av mikroplast i sjøen som man ikke vet hvordan man skal fjerne. Men hva skjer egentlig med mikroplasten i sjøen og hvor kommer den fra?

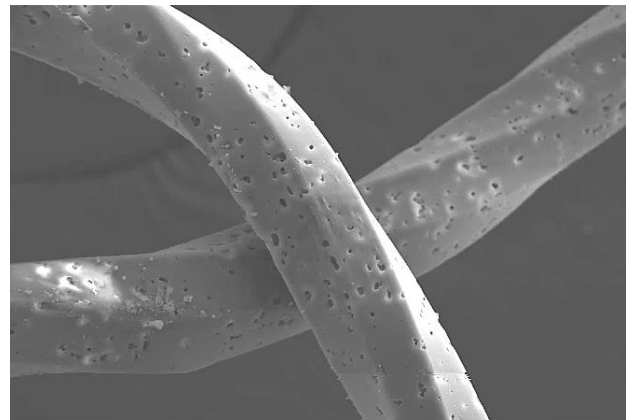
Mikroplast er navnet på små plastpartikler som er under 5 mm i størrelse [1]. Slike plastpartikler kan blant annet komme fra større plastprodukter som brytes ned, eller fra syntetiske fibre som skylles ut med vannet fra klesvasken din. Visste du at en gjennomsnittlig klesvask frigir over 700 000 klesfibre? [2] Disse fibre blir skylt ut med vaskevannet og kan etter hvert havne i sjøen. Her blir de ofre for UV-stråling fra sola, oksygen i luften og i vannet, og andre mekanismer som tærer på fibre.

SINTEF driver med et forskningsprosjekt som skal skape større forståelse for skjebnen til denne mikroplasten i nordiske hav. En del av dette prosjektet går ut på å simulere hvordan UV-stråling er med på å bryte ned mikroplastfibre fra klær i sjøvann. Det blir forsket på mikroplastfibre av polyester og nylon, som er blant de mest brukte syntetiske fibre i tekstilindustrien [3]. Til sammenligning blir det også sett på mikrofibre av ull. Det man kanskje ikke vet er at de fleste ullklærne man får kjøpt i dag er behandlet med et lag av plast for å gjøre ulla mer motstandsdyktig.

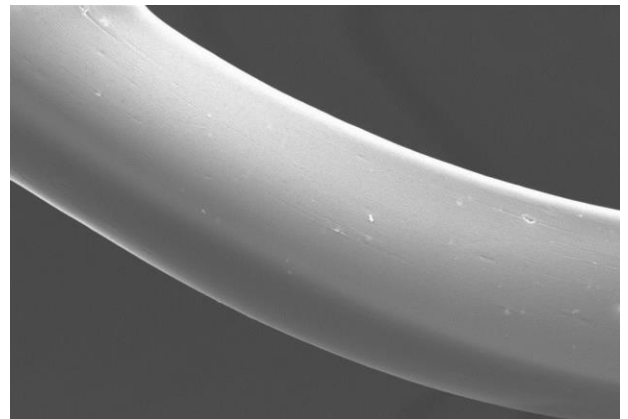
Plastfibre, i likhet med alt av plastprodukter, er tilsatt ulike tilsetningsstoffer for å forsøke å utsette den uunngåelige nedbrytningen. Hva har dette å si for

miljøet? Jo, disse tilsetningsstoffene vil lekke fra plasten og ut i sjøen. Dette kan ha giftige effekter på miljøet og organismer som lever der.

I prosjektet ble mikrofibre av polyester, nylon og ull lagt i sjøvann og plassert i et UV-kammer. Etter å ha blitt utsatt for UV-stråling tilsvarende 133 dager i havet (2 uker i UV-kammer) så nylonfibre slik ut i et mikroskop:



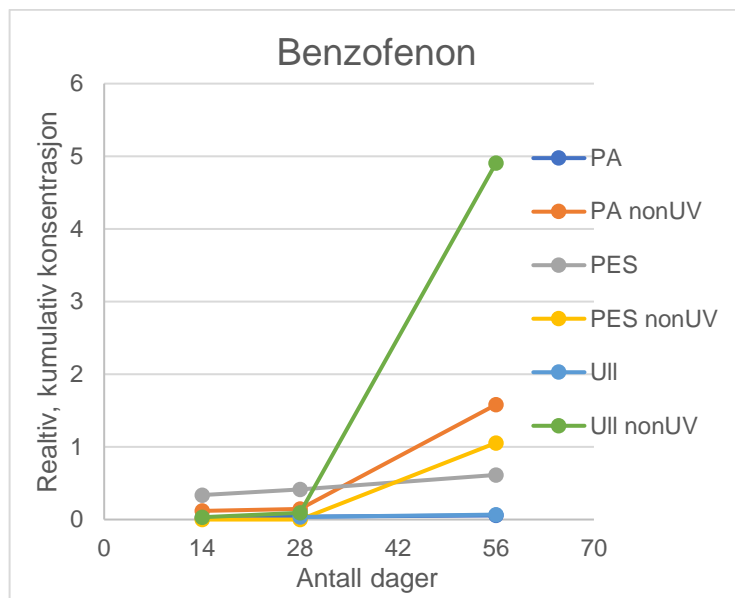
Til sammenligning er dette hvordan et fiber av nylon ser ut uten å ha vært eksponert for UV-stråling:



Det første bildet viser at strålingen fører til dannelse av porer på fiberoverflaten. Dette er et tegn på nedbrytning av fibre [4].

Forskningsprosjektet analyserte sjøvannet som fibre ble nedbrutt i, og gjorde funn av en rekke interessante stoffer. Blant disse stoffene var bittesmå fragmenter av selve platen; så små at de ikke er synlige i mikroskop. I tillegg ble det funnet stoffer som er vanlige tilsetningsstoffer.

Et tilsetningsstoff som er mye brukt for å hindre nedbrytning fra UV-stråler er benzofenon. Dette stoffet ble detektert i prøver fra alle fibertypene. Benzofenon er en vanlig komponent i solkrem som beskytter mot UV-stråling, men kan alene gi organskader og er giftig for liv i vann ved tilstrekkelig store mengder [5]. Grafen under viser at mengden benzofenon som lekket ut av fibre økte kraftig over tid.



Det er fortsatt ukjent nøyaktig hvor stor innvirkning utslippene fra mikroplastfibre har på miljøet og organismer, men denne forurensningen hører i hvert fall ikke hjemme der.

Referanser:

- [1] GESAMP, «Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment (part 1),» IMO, 2015.
- [2] E. A. Napper og R. C. Thompson, «Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions,» 2016.
- [3] C. Almroth, «Quantifying shedding of synthetic fibers from textiles; a source of microplastics released into the environment,» Environmental Science and Pollution Research, 28 Oktober 2017.
- [4] B. Gewert, M. M. Plassmann og M. MacLeod, «Royal Society of chemistry - Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment,» 2015. [Internett]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/EM/C5EM00207A#!divAbstract>. [Funnet 18 Februar 2020].
- [5] Sigma Aldrich/Merck, «Benzophenone (SDS),» 27 Januar 2020. [Internett]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=NO&language=no&productNumber=442842&brand=SUPELCO&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsupelco%2F442842%3Flang%3Den>. [Funnet 13 Mai 2020].

Vedlegg 8: Poster fra SINTEFs forskningsprosjekt «Arctic Fibre», presentert på konferansen SETAC SciCon, 3.-7. mai 2020

The effect of intrinsic properties, UV-degradation and biofilm formation on the fate of microplastic fibers in the marine environment

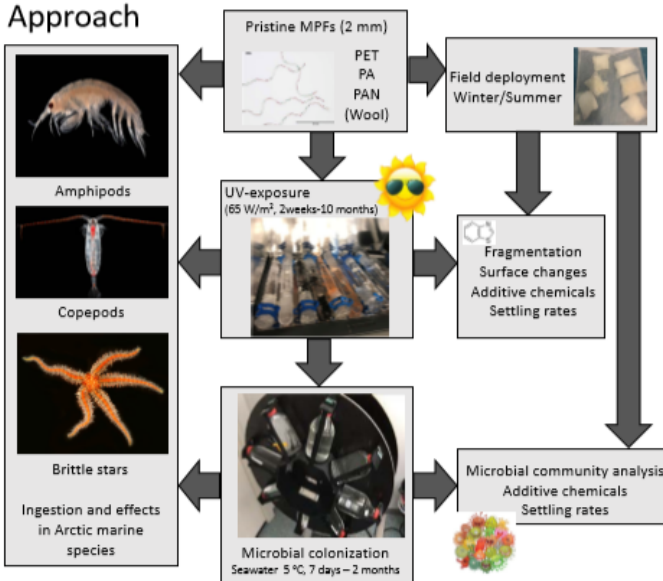
Lisbet Sørensen¹, Claudia Halsband², Dorte Herzke³, Iurgi Salaberria⁴, Emlyn Davies¹, Shannen Sait⁴, Antonio Sarno¹, Ingrid Hovsbakken⁴, Anette Groven⁴, Odd Gunnar Brakstad¹, Andy M. Booth¹

¹SINTEF Ocean, ²Akvaplan-niva, ³NILU – Norwegian Institute for Air Research, ⁴NTNU

Introduction

Microplastic fibers (MPFs) are often the dominant type of microplastic (MP) found in marine waters and sediments, as well as wastewater treatment plant (WWTP) effluents. The use and washing of synthetic textiles is a major source of MPFs, where a single garment can shed >1900 fibers per wash. In Longyearbyen, a settlement in the arctic archipelago Svalbard, wastewater undergoes only a coarse mechanical filtering and MPFs are released directly into the adjacent Adventfjord. It is estimated that ~20 billion fibers are emitted directly into the Arctic marine environment annually. The potential for negative environmental consequences from MPFs may be dependent on their degree of degradation and transformation in the environment, which again is influenced by both intrinsic properties (polymer type, density, size) and extrinsic environmental parameters (UV radiation, microbial biofouling). The current study investigates the degradation, biofouling and ingestion of the most common synthetic textile microfibers; polyester (PET), polyamide/nylon (PA) and polyacrylonitrile/acrylic (PAN) in comparison to natural wool fibers.

Approach



UV-degradation

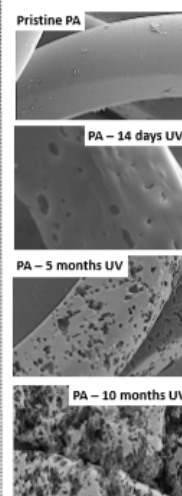


Fig 1. SEM images of degrading PA fibers

Following UV exposure in seawater, PET, PA and wool fibers exhibited (i) changes in surface morphology (Fig 1) and (ii) fragmentation that caused a significant change in average particle length (Fig 2). PAN appeared resistant to UV degradation. The release of polymer degradation products into seawater increased exponentially over time (Fig 3). Several polymer additives (Fig 4) were identified in the fiber leachates and their concentration was related to both exposure time and UV treatment. The UV-stabilizer benzophenone was shown to leach over time in dark controls but degraded in UV-exposed samples (Fig 5).

Settling of fibers in seawater

No difference in settling rates of 1-3 mm fibers were observed (Figs 6, 7), due to longer fibers entangling giving equal surface area.

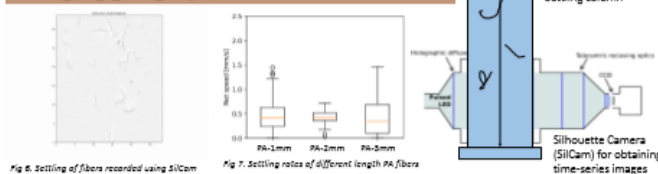


Fig 6. Settling of fibers recorded using SilCam

Fig 7. Settling rates of different length PA fibers

Impacts of fiber degradation on fate and effects

The copepod *Calanus finmarchicus* (CV stage) showed an upper ingestion limit of synthetic fibers with a length of <100 µm. While fibers released from domestic washing of textiles are usually mm length, the current study shows that UV degradation causes the fragmentation of fibers into ingestible lengths. Future work will focus on effects of fiber ingestion, as well as understanding the effect of fiber biofouling on fiber settling and ingestion in marine species.

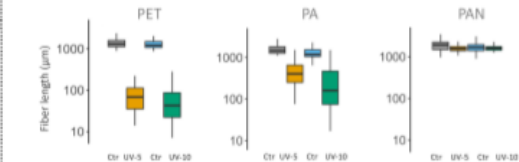


Fig 2. Fragmentation of synthetic microfibers as a result of 5- and 10 months UV exposure compared to dark controls.

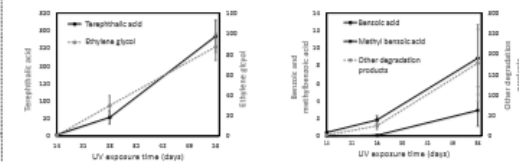


Fig 3. Release of degradation products of PET exposed to UV, analysed by A) LC-MS/MS-UV (target, as released) or B) GC-MS (fullscan, relative quantified). No significant release was observed in dark controls.

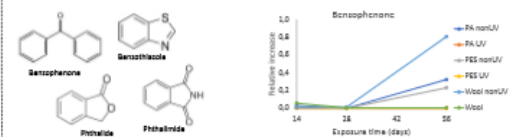


Fig 4. Additives identified in leachates

Fig 5. Release of the UV stabilizer Benzophenone from PET, PA and wool fibers in the dark (non UV) and when exposed to UV



This work was funded by the Fram Centre and the Norwegian Research Council. The authors are grateful to Oihane Del Puerto, Itsasne Beitia, Amaia Igartua, Lisbet Støen, Marianne Molle and Marianne Aas for laboratory assistance.



