

NTNU

Norges

teknisk-naturvitenskapelige

universitet

Fakultet for Naturvitenskap

Institutt for Materialteknologi

Bacheloroppgave

Stina Marie Hov Andreassen, Ingeborg Antonsen Lysberg og
John Marius Strømsnes

Plastpellets i marint miljø: kildesporing og nedbrytning av pellets fra utslipp ved kysten av Sør-Afrika og Norge

Plastic Pellets in the Marine Environment: Source
Identification and Degradation of Pellets from Spills off the
Coasts of South Africa and Norway

Bacheloroppgave i Kjemiingeniør

Veileder: Lene Østby

Mai 2021



NTNU

Kunnskap for en bedre verden

*Plastpellets i marint miljø: kildesporing og nedbrytning av pellets fra
utslipp ved kysten av Sør-Afrika og Norge*

*Plastic Pellets in the Marine Environment: Source Identification
and Degradation of Pellets from Spills off the Coasts of
South Africa and Norway*

Bacheloroppgave

**Forfattere: Stina Marie Hov Andreassen, Ingeborg Antonsen Lysberg
og John Marius Strømsnes**

Prosjektnummer: IMA-B-08- 2021

Innleveringsdato: 20.05.2021

Gradering: Åpen

Intern veileder: Lene Østby (NTNU)

Oppdragsgiver: SINTEF Ocean, Trondheim

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

Stina Marie Hov Andreassen

Stina Marie Hov Andreassen

Ingeborg Antonsen Lysberg

Ingeborg Antonsen Lysberg

John Marius Strømsnes

John Marius Strømsnes



NTNU

Kunnskap for en bedre verden

FORORD

Denne bacheloroppgaven er avsluttende oppgave for vår 3-årige utdanning som kjemiingeniører ved NTNU. Oppgaven ble gitt av SINTEF Ocean, og den er en del av prosjektet «Factors influencing the formation, fate and transport of microplastic in marine coastal ecosystems» (FORTRAN). Prosjektet er et samarbeid mellom SINTEF Ocean, Universitetet i Stellenbosch, Universitetet i Western Cape og den uavhengige organisasjonen WildOceans, og er finansiert av Norges forskningsråd (NFR) og det sørafrikanske forskningsrådet via SANOCLEAN-programmet [1].

Vi er utrolig takknemlige for muligheten til å bidra i et så viktig prosjekt og for å ha fått jobbe med en så spennende oppgave. Erfaringen har vært uvurderlig.

Oppgaven ble gjennomført under Covid-19 pandemien, og til tross for restriksjoner fikk vi god hjelp og veiledning gjennom hele perioden. Vi vil gjerne rette en stor takk til veilederen vår, Lene Østby hos NTNU for all hjelpen vi har fått gjennom bachelorperioden. Også hos de eksterne veilederne, Lisbet Sørensen og Andy Booth, har vi fått god oppfølging og veiledning. Tusen takk for all hjelp og bidrag.

Vi vil også takke Rachel Kramer hos WildOceans for alt arbeidet hun gjør for miljøet, og for at hun tok seg tid til å møte oss digitalt og svare på spørsmål knyttet til prøvene. Gjennomføringen hadde ikke vært mulig uten WildOceans Blue Crew som har stått for innsamlingen av prøver i Sør-Afrika, og Kystverket samt frivillige som har stått for innsamling av prøver i Norge. I tillegg vil vi takke Andrey Kosinsky og Yingda Yu hos NTNU for opplæring og veiledning til bruk av SEM.

Til slutt vil vi rette en takk til venner, familie og hverandre som har bidratt med å holde arbeidsmoralen oppe, vært utelukkende positive og evig hjelpsomme ved behov.

SAMMENDRAG

Utslipp av plastpellets er en av de mest omfattende kildene til plastforurensning i det marine miljø. Pelletene defineres som mikroplast, og kan potensielt medføre store konsekvenser for livet i havet. Utslippene gir imidlertid en mulighet til å analysere hvordan mikroplast transporteres og degraderes i marint miljø. Utgangspunktet for denne oppgaven er to utslipp ved kysten av henholdsvis Durban, Sør-Afrika i 2017 og Esbjerg, Danmark i 2020. I oppgaven er det blitt undersøkt om plastpellets samlet inn langs kysten av Sør-Afrika og Norge i etterkant av hendelsene stammer fra de aktuelle utslippene. Pelletene som er samlet inn ble også benyttet til å studere hvordan plast brytes ned i marint miljø, ved hjelp av sveipelektronmikroskopi (SEM). Ved å sammenlikne resultater fra ulike analyser, og se etter samsvar mellom utseende, polymertype og tilsetningsstoffer mellom prøver fra de respektive utslippene, ble det undersøkt om pelletene kom fra de to utslippene.

Pelletene i prøvene samlet inn langs kysten av Sør-Afrika varierte i utseende og i grad av degradering. Ved pyrolyse gasskromatografi massespektrometri (Py-GC-MS) ble det bestemt at 25 av prøvene inneholdt polyetylen (PE), en prøve inneholdt isotaktisk polypropylen (iPP) og en inneholdt både PE og iPP. Termisk desorpsjon (TD) av pellets fra prøvene viste at flere pellets inneholdt de samme tilsetningsstoffene. Fra analysene kom det frem at det var sannsynlig at syv av de analyserte pelletene stammet fra Durban-utslippet. De resterende pelletene ble klassifisert inn i ulike utslipp og det ble konkludert med at det var pellets i prøvene fra minst tre forskjellige utslipp, i tillegg til utslippet i Durban.

Pelletene samlet inn langs kysten av Norge hadde et utseende som samsvarte med referanseprøven fra det aktuelle utslippet utenfor Esbjerg. Py-GC-MS viste at alle de analyserte pelletene besto av isotaktisk polypropylen (iPP). Ved TD ble det bestemt at det var et samsvar mellom hvilke tilsetningsstoffer som var tilsatt. Dette indikerte at alle pelletene kommer fra samme utslipp, altså utslippet utenfor Esbjerg.

Ved undersøkelse av nedbrytning av plast i SEM kom det frem at pelletene fra prøvene samlet inn i Sør-Afrika var preget av varierende grad av både mekanisk og kjemisk nedbrytning. Siden det under kildesporingen ble konkludert med at prøvene inneholdt pellets fra minst tre ulike utslipp kunne ikke resultatene benyttes for å se på nedbrytning over tid. Pelletene fra prøvene i Norge var ikke like varierte og kom sannsynligvis fra samme utslipp, men omfanget av nedbrytningen var ikke stort nok til å si noe om nedbrytning over tid.

ABSTRACT

Plastic pellet emissions are one of the most extensive sources of plastic pollution in the marine environment. The pellets are defined as microplastics and could thus potentially harm marine life. However, the emissions provide an opportunity to examine how microplastics are transported and degraded in the marine environment. This project is based on two emissions, one in Durban, South-Africa in 2017, and one in Esbjerg, Denmark in 2020. The collected pellets were used to study how plastic degrades in the marine environment, through the use of scanning electron microscope (SEM). The project investigated whether the pellets came from the two spills by comparing results from different analyses, and by searching for similarities between appearances, types of polymer and additives from samples from South Africa and Norway.

The pellets in the samples collected along the coast of South Africa varied in looks and degrees of degradation. By using pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (Py-GC-MS), it was determined that 25 of the samples contained polyethylene, one sample contained polypropylene and one contained both polyethylene and polypropylene. Thermal desorption (TD) of pellets from the samples showed that several pellets contained the same additives. The analyses revealed that it was probable that seven of the analyzed pellets originated from the Durban discharge. The remaining pellets were classified as coming from different spills and it was concluded that there were pellets in the samples from at least three different spills, in addition to the spill in Durban.

The samples collected along the coast of Norway had an appearance that corresponded to the reference sample from the spill off the coast of Esbjerg. Py-GC-MS showed that all the analyzed pellets consisted of isotactic polypropylene (iPP). Using TD, it was determined that there was a compliance between which additive were added in the samples. This indicated that all the pellets came from the spill outside of Esbjerg.

Examination of the degradation of plastics in SEM revealed that the pellets from the samples collected in South Africa had different degrees of degradation, both chemical and mechanical. Considering it was concluded that the samples contained pellets from at least three different spills, the results could not be used to look at degradation over time. The pellets from the samples in Norway were not as varied and most likely came from the same emissions. However, the extent of the degradation was not sufficient to inform us of how the pellets degrade over time.

LISTE OVER FORKORTELSER

Forkortelse	Betydning
2,4-DTBP	2,4 Di-tert-butyphenol
aPP	Ataktisk polypropylen
Bike and bean 27/1-20	2021-269 Bike and bean Durban 26 27/1-20
BSE	Back scattering electrons (tilbakespredte elektroner)
CI	Chemical ionisation
DEHP	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
EDS	Energy dispersive x-ray spectroscopy
EI	Electron ionisation
FORTTRAN	Factors influencing the formation, fate and transport of microplastic in marine coastal ecosystems
FR	Flame retardants (flammehemmere)
GC	Gas chromatography (gasskromatografi)
GLC	Gas-liquid chromatography (gass-væske-kromatografi)
GSC	Gas-solid chromatography (gass-faststoff kromatografi)
HDPE	High density polyethylene (høytetthets polyetylen)
iPP	Isotaktisk polypropylen
IR	Infrarød
LaB₆	Lantanheksaborid
LDPE	Low density polyethylene (lavtetthets polyetylen)
LLDPE	Linear low density polyethylene (lineær lavtetthets polyetylen)
m/z-forhold	Masse/ladnings-forhold
MS	Massespektrometri
NFR	Norges forskningsråd
PAE	Phthalic Esters (ftalatestere)
PE	Polyetylen
PO	Polyolefiner
Port Dunford 22/1-20	2021-265 Port Dunford Northern KZN 19 22/1-20
PP	Polypropylen
RT	Retensjonstid
RYNC 16/10-19	2021-247 RYNC Durban harbour 3.2 16/10-19
SE	Sekundærelektron
SEM	Scanning electron microscope (sveipelektronmikroskop)
sPP	Syndiotaktisk polypropylen
Suncoast beach 7/1-20	2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa 7/1-20
TD	Termisk desorpsjon
TD/Py-GC-MS	Termisk desorpsjon pyrolyse gasskromatografi massespektrometri
UV	Ultraviolet (ultrafiolett)

INNHALDSFORTEGNELSE

Forord	iii
Sammendrag	iv
Liste over forkortelser	v
Figurliste	ix
Tabell-liste.....	xii
1. Innledning	1
2. Teori	2
2.1 Plast – syntetiske polymere og deres bruksområder	2
2.1.1 Polyetylen.....	5
2.1.2 Polypropylen	6
2.2 Nedbrytning av plast i miljøet	7
2.2.1 Plastforurensning og effekt på marint miljø.....	7
2.2.2 Nedbrytning av plast i det marine miljø.....	8
2.2.3 Plastpellets.....	12
2.3 Tilsetningsstoffer i plast.....	13
2.3.1 Antioksidanter	13
2.3.2 Lysstabiliserende stoffer	14
2.3.3 Myknere	14
2.3.4 Andre tilsetningsstoffer	15
2.4 Beskrivelse av metoder	15
2.4.1 Sveipelektronmikroskopering	15
2.4.2 Pyrolyse gasskromatografi massespektrometri	19
2.5 Databehandling	25
3. Materialer og metoder	26
3.1 Innhenting av prøver.....	26
3.1.1 Prøver fra Sør-Afrika.....	26
3.1.2 Prøver fra Norge.....	26
3.2 Prøvepreparering.....	27
3.2.1 Klargjøring av prøver til TD/Py-GC-MS	28

3.3 Analyse med TD/Py-GC-MS.....	28
3.4 Mikroskopering.....	30
3.4.1 Måling av pellets i lysmikroskop	30
3.4.2 SEM-analyse	32
4. Resultater og diskusjon	34
4.1 Kildesporing av pellets	34
4.1.1 Fysisk karakterisering av prøvene.....	34
4.1.2 Kjemisk karakterisering av prøvene.....	43
4.1.3 Bruk av tilsatte kjemikalier for videre karakterisering av pellets	53
4.2 Fysisk og kjemisk degradering av pellets i miljøet.....	65
4.2.1 Fysisk nedbrytning av pellets fra Sør-Afrika	65
4.2.2 Fysisk nedbrytning av pellets fra Norge	75
4.2.3 Kjemisk nedbrytning av pellets i miljøet	81
5. Konklusjon	83
5.1 Kildesporing.....	83
5.2 Nedbryting av pellets	83
5.3 Anbefalinger for videre arbeid	84
Referanser.....	86
Vedlegg:	90
Vedlegg 1: Relevante beregninger	91
Vedlegg 2: Målinger og statistikk.....	93
Vedlegg 3: Bilder fra SEM og lysmikroskop	108
Vedlegg 4: Standard-pyrogrammer med tilhørende data.....	151
Vedlegg 5: Resultater fra TD/Py-GC-MS	159
Vedlegg 6: Bruksanvisninger.....	185
Vedlegg 7: Risikovurdering.....	186
Vedlegg 8: Populærvitenskapelig artikkel	188

FIGURLISTE

Figur 1: Illustrasjon av de ulike posisjonene på en karbonkjede [9].....	2
Figur 2: Krakking av dekan [9].....	3
Figur 3: Polymerisering ved bruk av Ziegler-Natta katalysator [9].....	4
Figur 4: Polymerisering av polypropylen [9].....	4
Figur 5: Illustrasjon av de ulike kategoriene av polyetylen [16, 18].....	5
Figur 6: Polymerisering av polyetylen [9].....	6
Figur 7: De tre ulike konfigurasjonene for PP [9].....	7
Figur 8: Illustrasjon av klassisk SEM-oppsett [48].....	16
Figur 9: Skjematisk oppsett av termionisk pistol (a) og feltemisjonspistol (b) [47].....	16
Figur 10: Skjematisk oppsett av komponentene i en gasskromatograf [60].....	20
Figur 11: Split/splitless injektor [62].....	21
Figur 12: Kvadrupol-instrument [65].....	22
Figur 13: Pyrolyse-GC-MS instrument [67].....	23
Figur 14: Pyrogram for PE [67].....	24
Figur 15: Pyrogram for iPP [67].....	24
Figur 16: Oversikt over hvor prøvene i Sør-Afrika ble innhentet.....	26
Figur 17: Oversikt over hvor prøvene i Norge ble innhentet.....	27
Figur 18: Bilde av instrumentet til TD/Py-GC-MS på SINTEF Oceans lokaler.....	29
Figur 19: Illustrasjon av typisk over- og underside (av en pellet.....	31
Figur 20: Pellet hvor det var vanskelig å bedømme hva som var under- og overside.....	31
Figur 21: Eksempel på måling av pellet uten noen klar over- og underside.....	31
Figur 22: Illustrasjonsbilde av variasjonen innad i en prøve.....	35
Figur 23: Oversikt over gjennomsnittsratio med standardavvik for prøvene fra Sør-Afrika...	37
Figur 24: Gjennomsnittsmasse fra hver prøvelokasjon i Sør-Afrika med standardavvik.....	38
Figur 25: Plott av gjennomsnittsmasse mot akse 1 for prøvene fra Sør-Afrika.....	39
Figur 26: Plott av gjennomsnittlig ratio med standardavvik for prøvene fra norskekysten.....	41
Figur 27: Plott av gjennomsnittlig masse mot gjennomsnitt av akse 1 for prøvene fra Norge	42
Figur 28: Plott av gjennomsnittlig masse mot gjennomsnitt av akse 1 for prøvene fra Norge	42
Figur 29: Pyrogram for pellet 2021-242 Durban Coast-1.....	43
Figur 30: Sammenlikning av standard-pyrogram for PE med resultat-pyrogram.....	44
Figur 31: Sammenlikning av massespektre for topp C11 på standard-pyrogram med tilsvarende topp på resultat-pyrogrammet.....	45

Figur 32: Sammenlikning av massespekter for topp C14 på standard-pyrogram med tilsvarende topp på resultat-pyrogram	45
Figur 33: Sammenlikning av topp C20 standard-pyrogram med tilsvarende topp på resultat-pyrogram	46
Figur 34: Sammenlikning av første og andre analyse av 2021-270 RNYC-Durban harbour 27/1-20	47
Figur 35: Andelen PE og PP i prøvene fra Sør-Afrika.....	47
Figur 36: Oversikt over prøvelokasjoner med PE, samt hvor det ble funnet PP	48
Figur 37: Pyrogram for 2020-5372 Politibeslag	49
Figur 38: Sammenlikning av standard-pyrogram og resultat-pyrogram for Politibeslag	50
Figur 39: Sammenlikning av massespekter for topp C9 på standard-pyrogram med tilsvarende topp på resultat-pyrogram	50
Figur 40: Sammenlikning av massespekter for topp C15 på standard-pyrogram med tilsvarende topp på resultat-pyrogram	51
Figur 41: Sammenlikning av massespekter for topp C34 på standard-pyrogram med tilsvarende topp på resultat-pyrogram	51
Figur 42: Triplett med iso-, hetero- og syndiotaktisk 2,4,6,8-tetrametyl-1-undecene	52
Figur 43: Dublett med meso og rasemisk form av 2,4,6-trimetyl-1-nonene.....	52
Figur 44: Sammenlikning av massespektre for hexestrol og phenol, 4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)-.....	54
Figur 45: Sammenlikning av massespektre for 3-chloropropionic acid. Heptadecyl og dodecyl acrylate	55
Figur 46: Oversikt over ratio av relativ mengde 2,4-DTBP og DEHP i prøver fra Sør-Afrika	58
Figur 47: Oversikt over innsamlingssted for prøver som antas å tilhøre utslippet i Durban ...	61
Figur 48: Kromatogram fra TD av kjerneprøve fra 2020-5372 Politibeslag	62
Figur 49: Kromatogram fra TD av kjerneprøve fra 2020-5416 Tangenbukta	62
Figur 50: Kromatogram fra TD av kjerneprøve fra 2020-6033 Arendal kommune	63
Figur 51: Kromatogram fra TD av kjerneprøve fra 2020-6154 Skjeøy Østfold	63
Figur 52: Kromatogram fra TD av kjerneprøve fra 2021-274 Eldøya.....	63
Figur 53: Kromatogram fra TD av kjerneprøve fra 2021-2118 Merraponna, Østfold.....	63
Figur 54: Sammenlikningsfigur av lysmikroskop-bilder av pellets fra Sør-Afrika	66
Figur 55: Sammenlikningsfigur av SEM-bilder av pellets fra Sør-Afrika.....	67
Figur 56: SEM-bilder av pellet 2021-247 RNYC Durban harbour 3.2 16/10-19	69
Figur 57: SEM-bilder av pellet fra 2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 7/1-20.....	69

Figur 58: SEM-bilde av pellet fra 2021-269 Bike and bean Durban 26 27/1-20.....	70
Figur 59: Større forstørrelser av 2021-269 Bike and bean Durban 26 27/1-20	71
Figur 60: Større forstørrelser av 2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa 7/1-20.....	72
Figur 61: SEM-bilder av 2021-265 Port Dunford Northern KZN 19 22/1-20.....	73
Figur 62: SEM-bilder av 2021-265 Port Dunford 22/1-20	74
Figur 63: Lysmikroskop-bilder av pellets samlet inn langs kysten av Norge	75
Figur 64: Oversiktsbilder fra SEM av pellets samlet inn langs kysten av Norge	75
Figur 65: SEM-bilder av 2020-5372 Politibeslag	76
Figur 66: SEM-bilder av 2020-6154 Skjeøy, Østfold	77
Figur 67: SEM-bilder av prøve 2020-6033 Arendal kommune	77
Figur 68: SEM-bilder av kanten på 2021-5372 Politibeslag.....	78
Figur 69: SEM-bilder av 2021-2118 Merraponna, Østfold.....	79
Figur 70: Oversikt over innhold av DEHP i kant- og kjerneprøver fra Sør-Afrika	81
Figur 71: Oversikt over innhold av 2,4-DTBP i prøvene fra Sør-Afrika.....	81
Figur 72: Oversikt over innhold av antioksidant 168 i prøvene fra Norge	82

TABELL-LISTE

Tabell 1: Areal og ratio for iso-, hetero- og syndiotaktisk 2,4,6,8-tetrametyl-1-undecene....	52
Tabell 2: Areal og ratio for meso- og rasemisk form av 2,4,6-trimetyl-1-nonene	53
Tabell 3: Oversikt over relevante stoffer som ble tentativt identifisert ved TD, bruksområder og hvilke prøver de ble funnet i for pelletene fra Sør-Afrika.....	57
Tabell 4: Sammenlikningsskjema for innhold av tilsetningsstoffer i prøvene fra Sør-Afrika .	60
Tabell 5: Oversikt over relevante stoffer som ble tentativt identifisert ved TD, bruksområder og hvilke prøver de ble detektert i for pelletene fra Norge	64
Tabell 6: Oversikt over målinger av masse på pelletene fra Sør-Afrika	93
Tabell 7: Oversikt over målinger av masse på pellets fra Norge	94
Tabell 8: Oversikt over målinger av størrelse på pellets fra Sør-Afrika	95
Tabell 9: Gjennomsnittlig ratio mellom akse 1 og akse 2 for pelletene, gjennomsnitt for prøvelokasjon og standardavvik for prøvene fra Sør-Afrika	96
Tabell 10: Oversikt over størrelsesmålinger for pellets fra Norge	97
Tabell 11: Gjennomsnittlig ratio mellom akse 1 og akse 2 for pelletene, gjennomsnitt for prøvelokasjon og standardavvik for prøvene fra Norge	97
Tabell 12: Rådata fra kvantifisering av stoffer i prøver fra Sør-Afrika	102
Tabell 13: Rådata for kvantifisering av stoffer som ble funnet i prøvene fra Norge	104
Tabell 14: Normalisert areal til topper til stoffer som ble funnet i prøver fra Sør-Afrika	105
Tabell 15: Normalisert areal av topper til stoffer som ble funnet i prøver fra Norge	107
Tabell 16: Oversikt over prøver og hvilke plasttyper som ble identifisert.....	159
Tabell 17: Pyrogrammer for pelletene fra Sør-Afrika.....	160
Tabell 18: Pyrogrammer for pelletene fra Norge	167
Tabell 19: Kromatogrammer fra termisk desorpsjon av pelletene fra Sør-Afrika	170
Tabell 20: Kromatogrammer fra termisk desorpsjon av pelletene fra Norge.....	182

1. INNLEDNING

Over en 4-årig periode (2019-2022) samarbeider forskere ved SINTEF Ocean med Universitetet i Stellenbosch, Universitetet i Western Cape og organisasjonen WildOceans i Sør-Afrika om prosjektet «*Factors influencing the formation, fate and transport of microplastic in marine coastal ecosystems*» (FORTRAN). FORTRAN er finansiert av Norges forskningsråd (NFR) og det sørafrikanske forskningsrådet via SANOCLEAN-programmet [1]. I dette prosjektet undersøkes det hvordan mikroplast transporteres og brytes ned i havet. Samtidig sammenlignes også ulike plasttyper for å se hvordan ulik kjemisk sammensetning påvirker hvordan platen brytes ned og hvilken miljøkonsekvens det har.

Containerskipet MSC Susanna grunnstøtte i havnen til den sørafrikanske byen Durban oktober 2017, som en konsekvens av en storm. Dette resulterte i at skipet mistet 2 containere som inneholdt omtrent 49 tonn med plastpellets over bord, hvor pelletene besto av PE og hadde en diameter på omtrent 5 mm [2]. Etter denne hendelsen ble det igangsatt en omfattende innsats for å samle inn pelletene fra havet og strendene i området, hvor blant annet organisasjonen WildOceans BlueCrew samlet inn store mengder pellets. Under oppryddingen ble det også hentet inn prøver som benyttes i denne oppgaven.

I slutten av februar 2020 ble skipet Trans Carrier rammet av en storm utenfor Esbjerg i Danmark. Stormen resulterte i at det gikk hull på en container som inneholdt plastpellets og omtrent 13,2 tonn av disse endte i havet [3]. Mange av disse pelletene dukket opp langs kysten av Sør/Sørøst-Norge og i Sør-Sverige og det er samlet inn prøver av disse av Kystverket, samt frivillige.

Plastpellets går under kategorien mikroplast som omfatter all plast med en diameter under 5 mm [4]. Innsamlingen av prøver fra disse ulykkene, samt samarbeidet mellom flere forskningsinstitusjoner og uavhengige organisasjoner, muliggjør kildesporing av pelletene fra prøvelokasjonene. Samtidig gir det en mulighet for å sammenligne nedbrytningen av plast over tid.

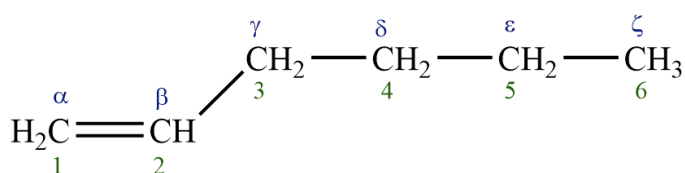
I oppgaven skal plastpelletene fra utslippene ved Durban og Esbjerg karakteriseres fysisk og kjemisk. Dette gjøres ved hjelp av målinger av fysiske egenskaper, mikroskopering og termisk desorpsjon pyrolyse gasskromatografi med massespektrometri (TD/Py-GC-MS). Med utgangspunkt i analysene skal pelletene kildespores, og nedbrytningen undersøkes.

2. TEORI

2.1 Plast – syntetiske polymere og deres bruksområder

Polymerer er makromolekyler som er bygd opp av monomerer. Monomerer er mindre, enkle molekyler som gjennom polymeriseringsreaksjoner bygges opp til lengre kjeder. Forskjellen mellom ulike typer polymerer er hvilke monomere som brukes, og hvordan de produseres. Disse makromolekylene kan enten finnes i naturlig eller syntetisk form [5]. Naturlige polymerer, eller biopolymerer, produseres i cellene hos levende organismer. Biopolymerer inkluderer for eksempel DNA, RNA og polysakkarider. Syntetiske polymerer blir produsert på laboratorier eller i store prosess-skala enheter, og brukes blant annet som hovedbestanddelen i plastprodukter [5]. Plast er syntetiske polymerer som kan formes ved påføring av varme og trykk [5]. Produktene av plast deles inn i ulike kategorier, avhengig av størrelse. Den vanligste inndelingen er i makroplast (>5mm i diameter), mikroplast (0,1µm – 5mm i diameter) og nanoplast (>1µm i diameter) [6, 7] .

En annen måte å dele inn polymerer på er etter hvilke monomerer de består av. Dersom monomerene i plasten er enumettede alifatiske hydrokarboner, kategoriseres polymerene som polyolefiner (PO) [8]. PO kategoriseres etter hvor på kjeden dobbeltbindingen ligger. Vanligst er monomerer med dobbeltbindingen i enten α - eller β -posisjon. Det vil si at dobbeltbindingen er plassert på første (α) eller andre (β) karbon i kjeden [8]. Figur 1 viser olefinet heksen med dobbeltbindingen i α -posisjon.

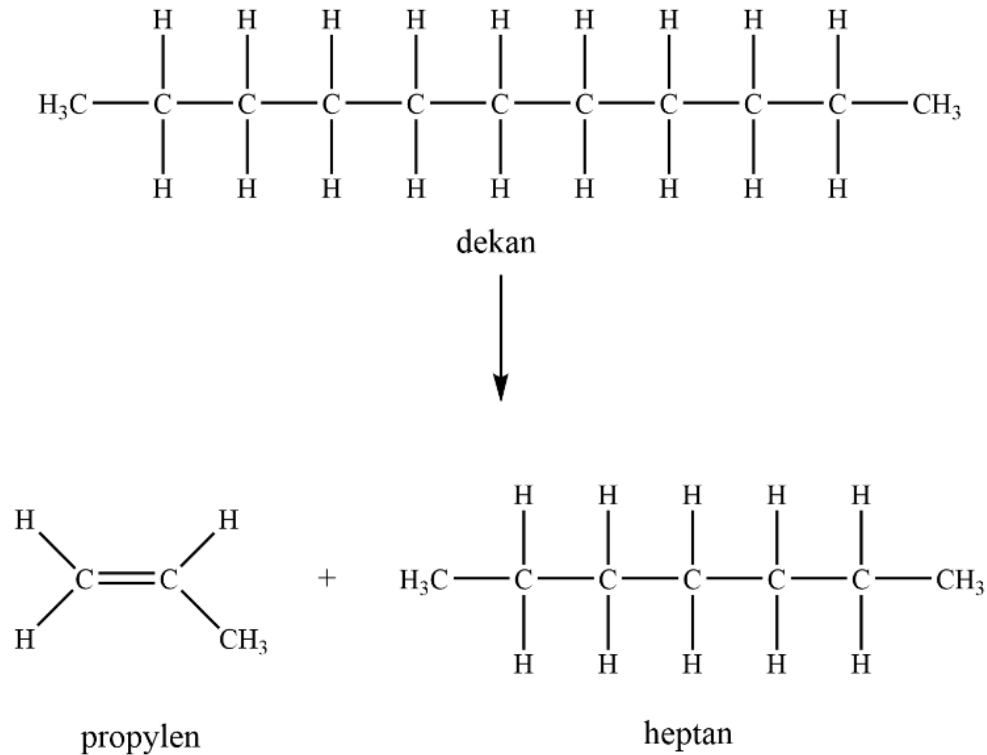


Figur 1: Illustrasjon av de ulike posisjonene på en karbonkjede [9]

Polyetylen (PE) og polypropylen (PP) er eksempler på polymerer av α -olefiner. De er begge termoplaster, som vil si at produkter av dem kan smeltes om og brukes igjen [10]. PO er spesielt holdbare og motstandsdyktige mot nedbrytning ettersom de med sin høye molekylvekt og hydrofobisitet er kjemisk og biologisk inerte [11]. I tillegg vil fraværet av funksjonelle grupper som kan bli utsatt for angrep av mikrobe enzymer, lys, vann osv. bidra til dette [11].

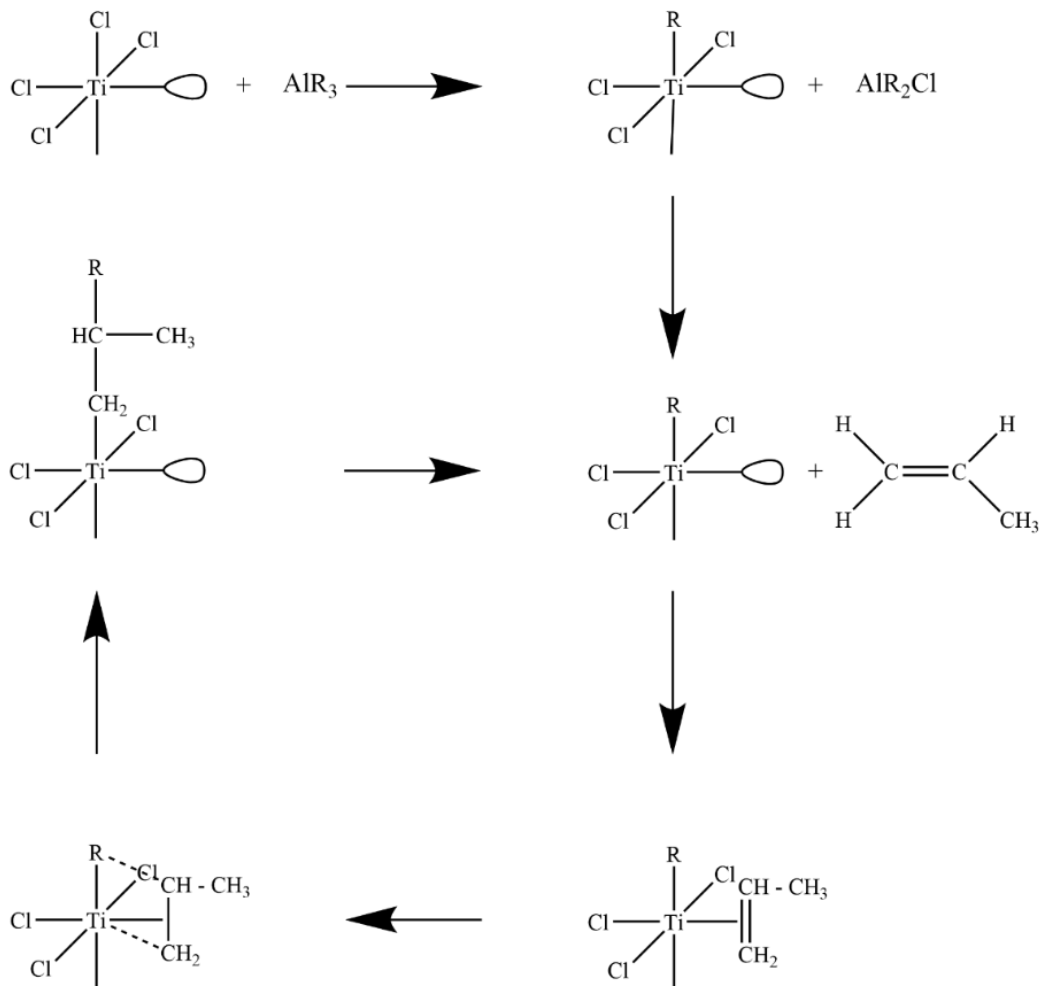
Alle PO har sitt opphav i råolje som består av mange ulike hydrokarbonkjeder. Råoljen blir raffinert ved at en hydrokarbonblanding, kjent som nafta, blir skilt ut fra resten av råoljen. Nafta vil videre krakkes hvor de komplekse hydrokarbonene blir brutt ned til mindre, og enklere

hydrokarboner, i tillegg til biprodukt [12]. Et eksempel på krakking er vist i Figur 2, hvor hydrokarbonet dekan blir brutt ned heptan og propylen.



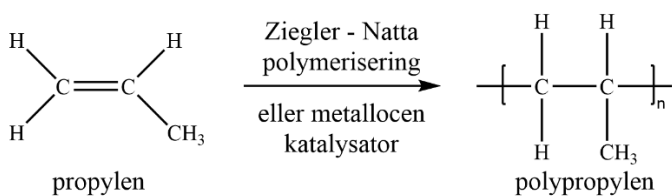
Figur 2: Krakking av dekan [9]

Etter krakking vil de ønskede hydrokarbonene separeres i egne partier, hvor hvert parti vil tilsettes en katalysator. For PO vil det gjerne brukes enten Ziegler-Natta katalysatorer eller en metallocen katalysator. Denne vil initiere en polymeriseringsreaksjon mellom monomerene [12]. For PE vil reaksjonen binde sammen etylenmolekyler, og for PP vil den binde sammen propylenmolekyler [12]. Ved bruk av Ziegler Natta katalysator benyttes enten TiCl_3 som katalysator og $\text{Al}(\text{R})_2\text{Cl}$ som kokatalysator, eller TiCl_4 som katalysator og $\text{Al}(\text{R})_3$ som kokatalysator [13]. Ved tilsats av katalysator og kokatalysator til propylen vil det dannes et titan-propylen kompleks. Dette komplekset vil bryte dobbeltbindingen i propylen og videre binde den til en av R-gruppene i kokatalysatoren [14]. Komplekset vil så kunne binde en ny propylengruppe og koble den på kjeden som ble startet i forrige steg [14]. Figur 3 illustrerer denne mekanismen.



Figur 3: Polymerisering ved bruk av Ziegler-Natta katalysator [9]

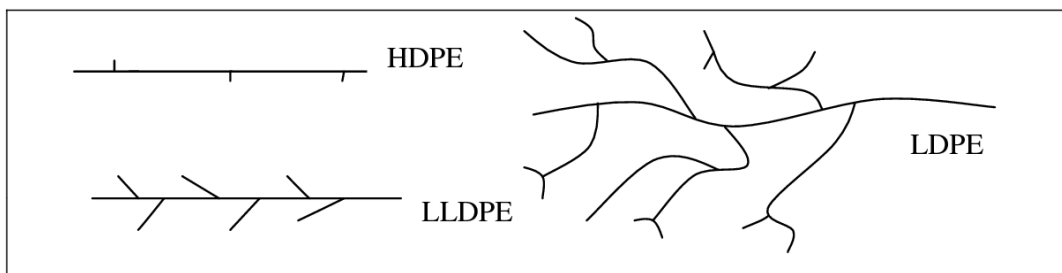
I nyere tid har også metallocene katalysatorer blitt benyttet. Disse katalysatorene kan gi aktivitet som er opptil 1000 ganger høyere enn hva tradisjonelle Ziegler-Natta systemer har klart å produsere [15]. Et eksempel på produksjon av polypropylen ved bruk av katalysatorer er illustrert i Figur 4.



Figur 4: Polymerisering av polypropylen [9]

2.1.1 POLYETYLEN

PE er en av de kommersielt viktigste syntetiske polymerene [16]. Denne enkle polymeren brukes til utallige formål; alt fra plastposer og emballasje til fiskesnører, drivstoff-tanker og rør [16]. Det finnes flere ulike måter å klassifisere PE på. Den vanligste klassifiseringen er basert på tettheten til polymerkjedene, og kan deles inn i tre underkategorier; høy-tetthets polyetylen (high density PE, HDPE), lav-tetthets polyetylen (low density PE, LDPE) og lineær lav-tetthets polyeten (linear low density PE, LLDPE) [16, 17]. Tettheten avgjøres av hvor mange forgreininger det er på molekylet. Dersom det er få forgreininger vil de intermolekylære kreftene være sterkere, hvilket gir en hardere plast. Ved mange forgreininger vil de intramolekylære kreftene derimot være svakere, og platen blir mer bøyelig. Dette er svært avgjørende for egenskapene til platen [16]. Figur 5 viser en illustrasjon av de ulike variantene av PE, hvor forgreiningene i de ulike variantene er illustrert: HDPE med få forgreininger, LLDPE med flere og LDPE med flest.



Figur 5: Illustrasjon av de ulike kategoriene av polyetylen [16, 18]

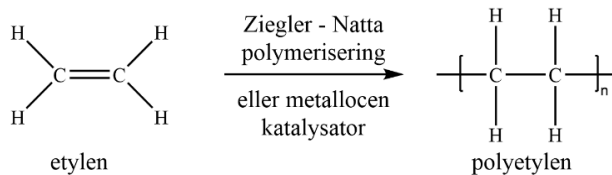
Den høye tettheten i HDPE gir høyt koke- og smeltepunkt for produktet, i tillegg til en høyere resistens mot kjemikalier [19]. HDPE er derfor svært egnet til bruk iblant annet emballasje og rør. Dessuten har det en høy strekkfasthet, hvilket gjør den nyttig til bruk i tau, fiskeutstyr og liknende [17].

LDPE har et lavere koke- og smeltepunkt enn HDPE. Dette gjør den mindre egnet i plastprodukter som skal tåle høyere temperaturer, men mer nyttig i for eksempel plastposer, plastfilm, tråder og mykere plastflasker. LDPE har en høy motstand mot vær og kjemikalier, i tillegg til at den har gode isolerende egenskaper når det kommer til elektrisitet. Dette gjør den svært anvendelig til produkter som skal brukes ved lavere temperaturer, eller som isolasjon rundt elektriske komponenter [19].

LLDPE har liknende struktur som LDPE, men med kortere og færre forgreininger. Dette endrer noen av de fysiske egenskapene til platen. Den sterkere strukturen gjør LLDPE mer anvendelig

i produkter hvor styrke i plasten er å foretrekke. LDPE er å foretrekke i produkter hvor fleksibilitet er ønskelig [17].

PE produseres i en radikal addisjonsreaksjon. Her kan det enten brukes Ziegler-Natta- eller metallocene katalysatorer for å katalysere reaksjonen [16]. Figur 6 viser polymeriseringen av etylen til polyetylen.

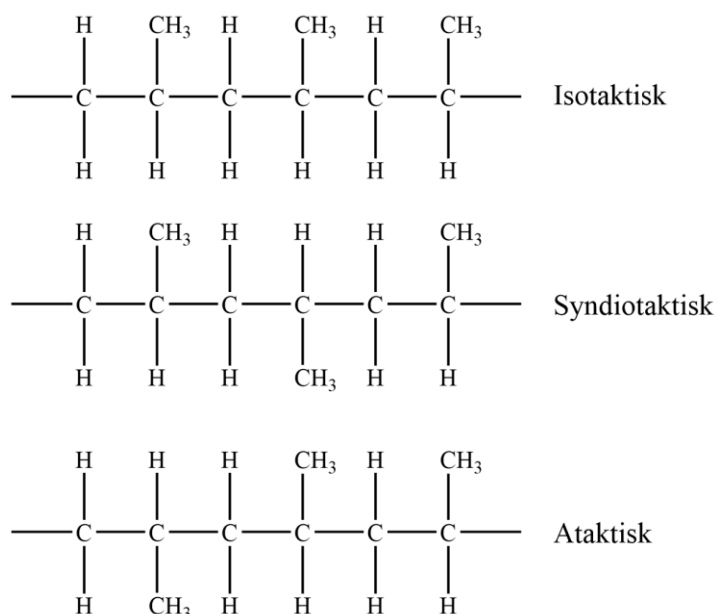


Figur 6: Polymerisering av polyetylen [9]

2.1.2 POLYPROPYLEN

PP er sammen med PE en av verdens mest brukte termoplaster, og benyttes til utallige ulike formål; blant annet emballasje og husholdningsartikler [13, 20]. Produksjon av PP gjøres som nevnt ved at propylen blir polymerisert med bruk enten Ziegler-Natta katalysator eller en metallocen katalysator [13]. PP herdes videre til pellets som transporteres til fabrikker hvor de behandles videre til ulike produkter. Av ulike behandlingsmetoder er injeksjonsstøping, som benyttes ved produksjon av blant annet plastleker og ulike husholdningsartikler av plast den vanligste [13]. Injeksjonsstøping gjøres ved at pellets av PP blandes med pigmenter og andre ønskede tilsetningsstoffer, før de føres gjennom et varmekammer med en skrue til de smelter. Den flytende plasten presses dernest inn i en støpeform hvor den kjøles ned til den størkner, og dyttes ut av formen [13, 20].

PP kan deles inn i tre ulike kategorier, basert på konfigurasjonen av metylgruppen igjennom kjeden; isotaktisk polypropylen (iPP), syndiotaktisk polypropylen (sPP) eller ataktisk polypropylen (aPP) [13]. Lik konfigurasjon gjennom hele kjeden gir iPP, alternerende konfigurasjon gir sPP og tilfeldig konfigurasjon gir aPP [13]. De tre ulike variantene av polypropylen er illustrert i Figur 7.



Figur 7: De tre ulike konfigurasjonene for PP [9]

Av de tre stereoisomerene er det kun iPP som benyttes kommersielt. Dette er fordi aPP ikke vil kunne pakkes like tett som iPP og sPP grunnet den uregelmessige strukturen. Dermed gir aPP et svakere materiale [13]. Produksjonen av sPP er kostbar, og den benyttes derfor lite kommersielt. Den krever i tillegg veldig spesifikke metallocene katalysatorer, i motsetning til iPP som både er enkel og billig i produksjon [13].

2.2 Nedbrytning av plast i miljøet

2.2.1 PLASTFORURENSNING OG EFFEKT PÅ MARINT MILJØ

Det estimeres at det blir produsert over 380 millioner tonn plast på verdensbasis hvert år. Opptil 50%, 190 millioner tonn, er til engangsbruk. Av plasten til engangsbruk er det estimert at det årlig er 8 millioner tonn som ender opp i havet [21]. Årsakene til at plasten ender opp i havet er dårlig avfallshåndtering og ulykker [4]. En stor del av problemet med plastforurensning i havet er mikroplast [22].

Mikroplast kan deles inn i primær og sekundær mikroplast. Primær mikroplast er plast som er under 5 mm når den slippes ut i miljøet, mens sekundær mikroplast originalt kunne være større biter som pga. nedbrytning over tid vil ende opp som mikroplast. Utslipp av mikroplast fra land kommer for det meste fra vask og behandling av syntetiske tekstiler, samt slitasje av

gummidekk ved kjøring. Av all mikroplasten på verdensbasis blir 98% sluppet ut fra landbaserte kilder. Nesten halvparten av denne plasten ender opp i havet [22]. Dette skjer for eksempel ved at mikroplasten blir fraktet med vind til avløpsrør eller elver som videre fører plasten til havet.

Hvilken type plast som dominerer i utslipp vil være ulik for ulike verdensdeler. I Europa og Nord-Amerika, hvor det praktiseres en relativt stor grad av kildesortering, slippes det ut like mye – om ikke mer, primær mikroplast sammenlignet med tradisjonelt plastavfall [22]. I de delene av verden hvor kildesortering ikke er like utbredt, som Afrika og Asia, domineres utslippene av tradisjonelt plastavfall [22].

2.2.2 NEDBRYTNING AV PLAST I DET MARINE MILJØ

Nedbrytning av plast fører til endring i egenskaper som elastisitet, form og farge [23]. PO er som nevnt i kapittel 2.1, varige og motstandsdyktige mot nedbrytning [11]. I tillegg vil PE og PP motstå mekanisk nedbrytning grunnet deres hardhet [24]. Noe nedbrytning forekommer uansett. I hvor stor grad plast brytes ned vil avhenge av ti faktorer: varme, oksygentilgang, solstråling, stråling med høy energi, mekanisk stress, tilstedeværelse av mikroorganismer, kontakt med væsker, tap av tilsetningsstoffer, initiell molar masse og tilstedeværelse av urenheter i polymerstrukturen [25]. Hvilke av disse faktorene som er til stede, og i hvor stor grad de er til stede, avgjør hvilke nedbrytningsmekanismer som initieres og hva som er sluttproduktene. Intensiteten av faktorene bestemmer også hvor fort nedbrytningen vil skje [25].

Overordnet kan nedbrytningen av plast deles inn i mekanisk, biologisk og kjemisk nedbrytning [11]. Ved mekanisk nedbrytning blir plast brutt ned av fysiske krefter i miljøet og mekanisk stress, i form av slitasje og gnisninger. Dette vil typisk se ut som skraper eller hakk i overflaten til plasten og kan bidra til å dele plast i mindre biter over tid [24].

Biologisk nedbrytning foregår ved at mikroorganismer akkumuleres på plastens overflate og bruker polymerkjedene som næringskilde. Dette vil etter hvert redusere den molekylære massen til plasten, som vil brytes opp i monomere og deretter brytes opp i karbondioksid, vann og metan [4, 26]. Biodegradering blir regnet som en sakte prosess som ikke vil ha en merkbar rolle i å degradere plast i marint miljø før i de senere stadiene av nedbrytningen, når plasten er på nano- og molekylærskala [27].

Kjemisk nedbrytning skjer på molekylært nivå ved bryting av bindinger eller oksidering av lengre kjeder til kortere kjeder. De viktigste mekanismene innen kjemisk nedbrytning er termisk nedbrytning, hydrolyse og fotoinitiert oksidativ nedbrytning [28]. Kjemisk nedbrytning kan vises som sprekker, porer og groper i overflater, samt fargeendring [4, 27].

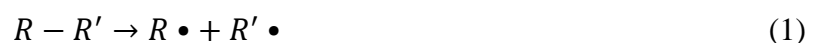
FOTOINITIERT OKSIDATIV DEGRADERING

Den viktigste nedbrytningsmekanismen for plast i marint miljø vil være fotoinitiert oksidativ nedbrytning [27]. En stor del av plasten som ender i havet vil være utsatt for sollys. Det ultrafiolette lyset (UV-lyset) i solstrålene inneholder nok energi til å kunne bryte kjemiske bindinger –og dermed spalte polymerkjedene. Dette skjer i en prosess kalt fotooksidasjon [29, 30].

Fotokjemiske reaksjoner forårsaket av UV-stråling igangsetter oksidering som vil gjøre plasten sprø og lettere å bryte opp i mindre biter, da de blir mindre elastiske. Ulike polymerer, for eksempel PE og PP, blir negativt påvirket av solstråling, da det inneholder UV-lys. UV-lys vil initiere oksidativ nedbrytning, som påvirker PP mer enn PE [31]. UV-lys kan deles inn i tre grupper; UV-A, UV-B og UV-C. Av disse er det UV-B som står for mye av degraderingen av plast, da plast er mest utsatt for lys innenfor bølgelengdene 290-320nm [32].

Degraderingsmekanismen for fotoinitiert oksidativ nedbrytning kan deles inn i stegene initiering, propagering og terminering. For at en polymer skal kunne degraderes fotoinitiert må polymeren inneholde områder som kan absorbere lysenergi, såkalte kromofore områder. Under initiering vil de kromofore områdene absorbere lysenergien, hvilket vil føre til kutting av bindinger i området [33]. I utgangspunktet inneholder ikke PE og PP noen umettede dobbeltbindinger eller andre kromofore områder i polymerryggraden, og skal derfor ikke kunne utsettes for fotoinitiert oksidativ nedbrytning. På grunn av urenheter i overflaten eller uregelmessigheter i den molekylære strukturen som har oppstått under produksjon vil det imidlertid kunne skje likevel [11].

Nedbrytningen initieres når C-H bindinger i polymerens ryggrad brytes, og det dannes frie radikaler. Denne brytningen oppstår når en kromofor gruppe absorberer UV lys, eller at polymeren blir utsatt for varme gruppe. Dette er vist i likning 1. [34, 35].

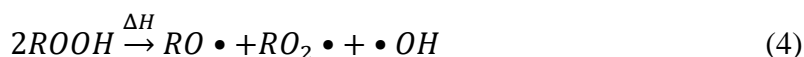


Hvor $R \cdot$ og $R' \cdot$ er frie radikaler.

I det propagerende steget vil det frie radikalet reagere med oksygen og danne et ustabil peroksid-radikal som vist i likning 2. Denne ustabile hydroperoksidgruppen kan videre danne stabile og kromofore karbonylgrupper, vist i likning 3 [36].



Det det propagerende steget vil føre til autooksidative kjedereaksjoner, som videre vil føre til kjedespaltning og krysslinking av nærliggende kjeder. Det nye radikalet som dannes kan så reagere med oksygen og danne nye peroksidgrupper. Ved tilstrekkelige mengder lys og varme kan også ROOH reagere videre, som vist i likning 4 og 5 [36].



Hvor ΔH er varme og $h\nu$ er høyfrekvent stråling (UV).

Termineringen av kjedereaksjonen vil skje når to radikaler danner inerte produkter, som likning 6, 7 og 8 viser eksempler på [36].



Gjennom oksidering vil det altså skje tilfeldig kjedespaltninger, spaltning på enden av kjeden, forgreininger, krysslinking og formering av oksygen som inneholder funksjonelle grupper [28].

Olefiner, aldehyder og ketoner er forventede produkter av radikale termineringsreaksjoner. Produktene har umettede dobbeltbindinger og vil være mer mottakelig for videre fotoinitert nedbrytning [28]. Gjennom disse reaksjonene vil molekylvekten til polymeren bli redusert, og polymeren vil dermed bli sprøere og mer utsatt for fragmentering. Dette vil videre frigjøre mer overflate som kan utsettes for videre reaksjoner [4].

BIODEGRADERING, HYDROLYSE OG TERMISK NEDBRYTNING

I et marint miljø vil det foregå en viss grad av biodegradering av plast, men det vil foregå betydelig saktere enn fotokjemisk oksidativ degradering. Dette på grunn av den høye molekylære massen til PE og PP, samt mangelen på funksjonelle grupper gjør biodegradering av lange polyolefinkjeder begrenset [28]. Etter fotoinitiert nedbrytning er påbegynt, vil det forekomme biodegradering ved at mikroorganismer bidrar i å bryte ned polymerer. Nedbrytningen foregår ved at mikroorganismer koloniserer på plastens overflate og livnærer seg på polymerkjedene [26]. Dette vil etter hvert redusere den molekylære massen til plasten, som deretter vil brytes opp i monomere og videre til karbondioksid, vann og metan. Denne prosessen kalles mineralisering [4, 26]. Nedbrytningen vil dog foregå såpass sakte at det vil være neglisjerbart i forhold til fotoinitiert oksidativ nedbrytning [27].

Hydrolyse er en reaksjon hvor et molekyl spaltes ved at det tar opp og reagerer med vann. Polymerer kan for eksempel spaltes til sine opprinnelige monomere. Dette vil skje ved at bindinger i funksjonelle grupper brytes i en reaksjon med vann [37]. Hydrolyse vil foregå svært tregt uten katalysator og tilstrekkelig temperatur. I havvann kan for eksempel et salt fra en svak syre eller base brukes som katalysator, men den lave temperaturen i det meste av havvann vil gjøre prosessen lite effektiv [37]. Hydrolyse av polymerer vil kun oppstå når det er andre atomer enn karbon og hydrogen i hydrokarbonkjeden til polymeren [38]. Dette er ikke tilfellet for noen av polymerne som blir belyst i denne oppgaven.

Termisk nedbrytning av plast vil forekomme ved forhøyede temperaturer, vanligvis opp mot polymerens smeltepunkt [28]. Nedbrytningen foregår ved at varmen vil spalte polymerkjedene, og molekylvekten vil reduseres [35]. I havet vil det ikke forekomme høye nok temperaturer til at dette vil forekomme, og termisk nedbrytning derfor regnes som neglisjerbart i marint miljø [27].

2.2.3 PLASTPELLETS

Pellets av nyprodusert plast er en av de mest utbredte kildene til plastforurensning til havs [21]. Dette er små diskler av plast, med en typisk diameter på 3 – 5 mm, og disse klassifiseres dermed som mikroplast [39]. Pelletene blir produsert ved å lage en polymerblanding tilsatt eventuelle tilsetningsstoffer, som deretter presses i pelletform ved ekstrudering. I ekstruderingen vil polymerblandingen bli presset igjennom en dyse hvor en kniv så kutter opp plasten til pellets. Pelletene benyttes senere til produksjon av plastprodukter ved at de smeltes om og omformes til et endelig produkt. Produksjonen av pellets er for å forenkle transporten av plast over store distanser. Risikoen ved dette er lasten kan bli sølt ut til havs, for eksempel ved ulykker knyttet til skip. Når plasten havner i havet kan den bli fraktet over lange distanser ved vind hjelp av vind, overflatestrømmer og flo/fjære [22]. Dette er en av årsakene til at det er viktig å kunne kildesporer plastutslippene, slik at forurenserne kan stilles til ansvar [40]. Dersom utslippene kan spores tilbake til et spesifikt selskap eller produsent, kan de pålegges tiltak – for eksempel opprydding eller endringer i produksjonsprosessen. Dersom plasten stammer fra ulykker, som skipsforlis eller tap av last under frakt, kan det også være relevant å undersøke hvordan plasten har beveget seg etter den ble sluppet ut i miljøet [21, 40] Kildesporing av pellets er en relativt ny tilnærming, men det har blitt gjennomført av SINTEF Ocean på plastpellets samlet inn ved ni ulike lokasjoner langs kysten av Norge [41].

Andre konsekvenser ved utslipp av plastpellets og annet mikroplast i marint miljø er skaden den kan gjøre på omliggende økosystem, for eksempel fisk og andre dyr. Ofte dannes en biofilm på plasten, som for mange arter indikerer at det er spiselig [42]. Studier har vist at inntak av plast i mange tilfeller påvirker artens helse negativt [42]. Dette kan skje direkte ved at plast fyller magen, som videre til fører til underernæring. Det kan også skje indirekte ved at det lekker ut giftige tilsetningsstoffer fra plasten [42]. Mikroplast kan absorbere miljøgifter og andre stoffer fra omliggende miljø [27]. Disse stoffene kan lekke ut andre steder, eller lekke ut etter pelleten er inntatt av fisk og andre dyr. Plast brytes ikke ned i fordøyelsessystemet hos dyr, og vedvarer derfor oppover i næringskjeden [42]. Over tid vil mikroplast også utgjøre et problem for større arter som selv ikke fortærer plasten direkte, men som livnærer seg på mindre arter som har konsumert plast [42].

2.3 Tilsetningsstoffer i plast

Plast brukes som nevnt tidligere til mangfoldige formål, og det er derfor viktig å kunne modifisere egenskapene til polymerne etter hva det skal brukes til. For å oppnå ønskede egenskaper blir det gjerne brukt tilsetningsstoffer [32]. Disse stoffene kan blant annet gi høyere stabilitet og forlenget levetid, men kan også brukes for å gi plasten helt nye fysiske egenskaper. Dette kan for eksempel være farge eller økt elektrisk ledningsevne, eller for å gjøre behandlingen av plasten enklere [29, 32].

Det finnes ulike metoder for hvordan disse stoffene inkorporeres i polymerne. Dette avhenger av hvilke egenskaper som er ønskelige i sluttproduktet [29]. Stoffene kan enten tilsettes reaktoren under polymeriseringsreaksjonen, under prosesseringen av plasten eller til overflaten av det ferdige produktet [29]. Generelt blir tilsetningsstoffene tilsatt polymerblandingen etter polymeriseringsreaksjonen, uten å kjemisk bindes til polymeren [29]. De viktigste tilsetningsstoffene i plastprodukter inkluderer blant annet antioksidanter, lysstabilisatorer, myknere, flammehemmende stoffer, fyllstoffer og smøremidler [32].

2.3.1 ANTIOKSIDANTER

Antioksidanter tilsettes plasten for å hindre oksidasjonen av polymerene, og forlenger levetiden til plasten ved å stabilisere de fysiske egenskapene [29]. Under normale forhold vil polymerene degraderes via autooksidasjon, hvor frie radikaler sørger for at polymerkjeden kuttes [29].

Antioksidanter deles inn i to klasser; primære og sekundære, hvor forskjellen er hvilke mekanismer som brukes for å hindre oksidasjon. Primære antioksidanter har til felles at de fungerer som kjedebrytere [29]. Disse kan igjen deles i to kategorier; radikal-fjernere og hydrogen-donorer. Førstnevnte fokuserer på å hindre autooksidasjonen – de stabiliserer de frie radikalene som dannes under den oksidative nedbrytningen. Hydrogen-donorene vil radikaliseres selv, ved at de gir fra seg et hydrogen til frie radikaler, for å deretter stabiliseres ved hjelp av resonansstabilisering [29]. Vanlige primære antioksidanter er sterisk hindrede fenoler, og sekundære aromatiske aminer – som begge er hydrogen-donorer. Laktoner og bis-fenoler er vanlige eksempler på radikal-fjernere [29].

Sekundære antioksidanter fungerer som nedbrytere av hydrogenperoksid, som er en kraftig oksidant [29]. De brukes ofte i kombinasjon med primære antioksidanter, og har evnen til å avradikalisere radikale hydrogenperoksider ved å selv oksideres. Eksempler på slike

antioksidanter er fosfitter, fosfonitter, sulfider og metall-salter [29]. Hvilke antioksidanter som brukes i PO er avhengig av hva som skal produseres og hvilke monomere som brukes [19].

2.3.2 LYSSTABILISERENDE STOFFER

For å forhindre nedbrytning av plast som følge av sollys tilsettes det lysstabilisatorer [29, 32]. Disse kan deles inn i ulike grupper, blant annet UV-absorbenter, energi quencherer og radikalfjernere [29]. UV-absorbenter legges utpå fungerer ved å selv absorbere UV-strålingen før den når den lyssensitive delen av polymeren. Eksempler på dette er hydroksybenzofenoner og hydroksyfenyl-benzotriazol. Energi quencherer stabiliserer også ved å absorbere strålingen, men den vil absorbere energien fra allerede eksiterte områder på polymeren. Dette er typisk nikkell-komplekser. En annen forskjell mellom UV-absorbenter og quencherer er at effektiviteten for absorbentene er avhengige av tykkelsen på laget med absorbent på polymeren, mens det for quencherne er avhengig av konsentrasjonen i polymeren [29, 32]. Radikal-fjernere fungerer på lik måte som for antioksidanter, og inkluderer for eksempel hindrede aminer [29].

2.3.3 MYKNERE

Myknere tilsettes plast for å øke fleksibiliteten, varigheten og bearbeidbarheten til det aktuelle materialet [29, 43]. Dette er inerte, organiske stoffer som binder seg fysisk til polymerene [43]. Vanlige eksempler inkluderer ftalatestere (phthalic esters, PAE) [43, 44].

Det finnes to ulike metoder for å mykne plast; enten ved å endre de kjemiske egenskapene til polymeren, eller ved å tilsette en mykner [43]. For å endre de kjemiske egenskapene kan det enten tilsettes en mykgjørende monomer under polymeriseringen, eller den kjemiske sammensetningen av polymeren kan endres. Dersom det tilsettes en mykner velges et passende stoff for å oppnå ønsket effekt. Denne metoden gir ønskede egenskaper uten å endre de kjemiske egenskapene til polymeren. Dette er den mest brukte metoden, da det generelt sett er billigere [44].

2.3.4 ANDRE TILSETNINGSSSTOFFER

I tillegg til antioksidanter, UV-stabilisatorer og myknere tilsettes det blant annet flammehemmere, fyllstoffer og smøremiddel til polymerene under produksjonen [32].

Flammehemmere (flame retardants, FR) er vanlig å tilsette polymerer som i utgangspunktet er brennbare. Dette inkluderer blant annet PE og PP. Disse stoffene tilsettes polymerene for å hindre eller forsinke at de antennes. Ved forbrenning av polymere vil kjedene splittes, og det dannes potensielt farlige, flyktige biprodukt. For å unngå at en forbrenningsreaksjon starter, og at disse stoffene frigjøres, tilsettes det flammehemmere. Det finnes over 175 ulike FR, som deles inn i tre kategorier etter egenskapene deres; halogenerte, uorganiske og de som baserer seg på organisk fosfor [29].

Fyllstoffer brukes blant annet til å gi et større volum plast til en lavere kostnad. De kan i tillegg brukes for å gi forbedrede egenskaper, som for eksempel økt styrke, resistens mot kjemikalier eller økt konduksjonsevne. Disse tilsetningsstoffene kan enten ha en forlengende, forsterkende eller bindende effekt. Forlengende fyllstoffer brukes for å redusere kostnader under produksjonen ved at de tar opp noe av volumet i polymerblanding. Forsterkende fyllstoffer brukes til å forsterke bestemte egenskaper ved plasten, som for eksempel styrken, stivheten eller tettheten. For å binde fyllstoffene best mulig sammen med polymeren, brukes det bindende middel [32].

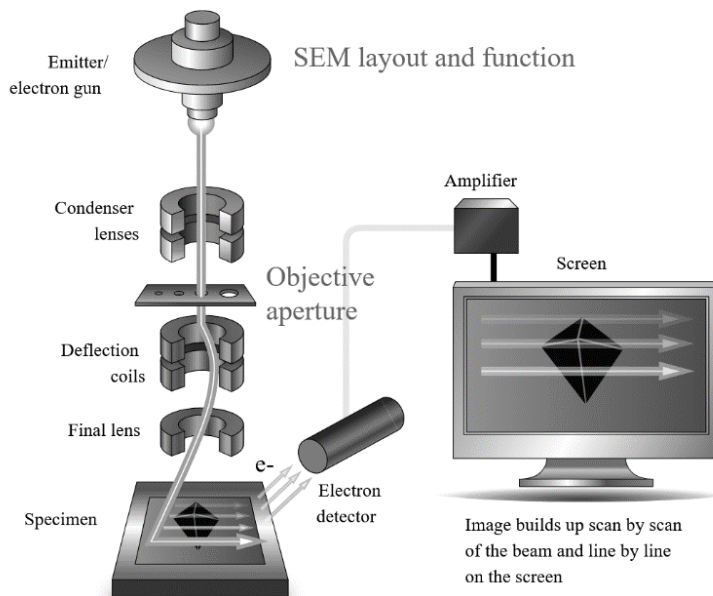
Smøremidler tilsettes polymerene for å kontrollere friksjonen mellom polymerene internt i blandingen, og mellom blandingen og maskineriet under produksjonen. Tilsetningsstoffene er gjerne amfipatiske stoffer bestående av en lang hydrokarbonkjede med en polar gruppe på enden [32].

2.4 Beskrivelse av metoder

2.4.1 SVEIPELEKTRONMIKROSKOPERING

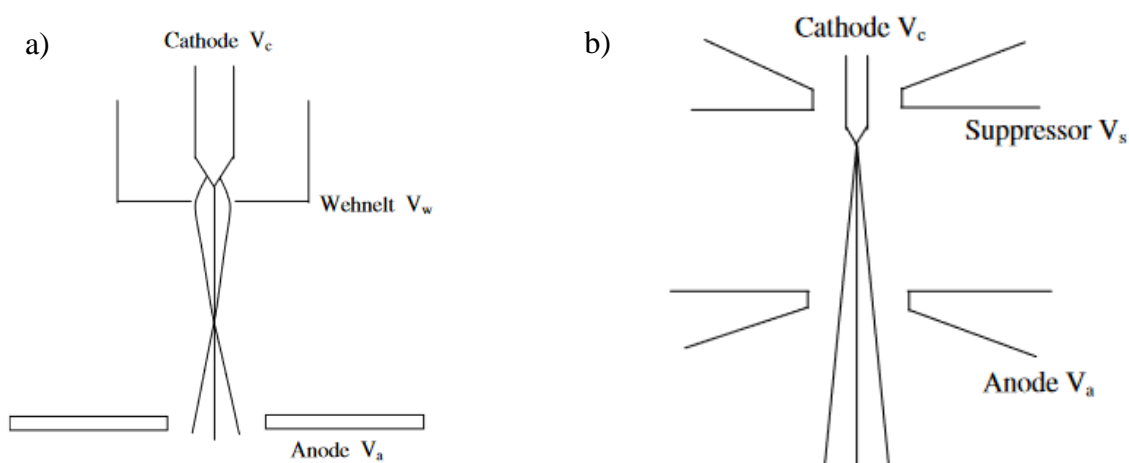
Sveipelektronmikroskop (SEM) er et instrument som vil kunne forstørre et bilde av et objekt opp til 2 millioner ganger [45]. Dette vil gi mye kraftigere forstørrelser sammenlignet med et tradisjonelt optisk mikroskop som kun vil gi forstørrelser opp til 1200 – 1500x [46]. Prinsippet bak SEM er at instrumentet avfyrer elektroner ned på en prøve, hvor interaksjonen mellom prøven og elektronstrålen vil danne flere ulike målbare signaler. De viktigste av disse signalene

er sekundælektroner (secondary electrons, SE), tilbakespredte elektroner (back scattering electrons, BSE) og karakteristisk røntgenstråling. Detektorene vil så sende et signal til en PC som fremstiller signalene i form av et bilde. Et typisk SEM-instrument består av en elektronpistol, to kondensorobjektiv, en objektivlinse, et system med elektrondetektorer og et sett med deflektorer, som alt jobber i vakuum [47]. Figur 8 viser oppsettet av et typisk SEM-instrument.



Figur 8: Illustrasjon av klassisk SEM-oppsett [48]

Elektronpistoler kan deles inn i to varianter; termioniske (thermionic) og feltemisjon (field emission). Figur 9 viser illustrasjoner av oppsettet til termionisk pistol (a) og feltemisjonspistol (b).



Figur 9: Skjematisk oppsett av termionisk pistol (a) og feltemisjonspistol (b) [47]

En termionisk pistol består av tre deler; et filament, en Wehnelt sylinder og en anode. Filamentet er elektronkilden i systemet, og vil produsere elektroner ulikt ut ifra hvilket filament som benyttes. I en termionisk pistol benyttes vanligvis enten en wolframtråd, eller en lantanheksaborid-krystall (LaB_6) [48]. LaB_6 -filamentet er dyrere enn wolframtråden, og krever et høyere vakuumnivå. I tillegg har dette filamentet lengre levetid, og gir en høyere strøm ved en gitt probestørrelse. Wolframtråder vil kunne gi en kraftig og stabil strøm, men vil gi dårligere lysstyrke enn LaB_6 -filamentet [47]. Elektronene avgis ved at det føres en strøm gjennom filamentet, samtidig som det varmes opp slik at elektroner emitteres. Ved hjelp av en negativt ladet Wehnelt sylinder blir det dannet et krysningspunkt av elektronene mellom filamentet og den positivt ladde anoden [47]. Den positivt ladde anoden vil tiltrekke seg elektronene, og de føres gjennom et lite hull som snevrer inn diameteren på elektronstrålen [48].

Med unntak av filamentet er feltemisjonspistolen er liknende bygd opp som den termioniske pistolen. Feltemisjonspistolen benytter enten en wolframkrystall eller et filament kalt Schottky pistolen. Begge har lang levetid og høy lysstyrke sammenliknet med den termioniske pistolen. De er derimot mindre stabile, og er dyrere i produksjon og drift, da de krever kraftigere vakuum [47]. Wolframkrystallen er den minst stabile og krever et kraftigere vakuum enn Schottky pistolen, men er ikke avhengig av oppvarming [47]. I stedet for at elektronene blir emittert ved oppvarming blir de her dyttet ut av filamentet via en prosess kalt kvantetunnelering [49].

For at elektronene som blir avgitt skal kunne følge en konsistent bane, og at strømmen skal holdes stabil, er det viktig at prosessen foregår i et vakuum [49]. Dette blir oppnådd ved et system av to eller flere ulike vakuumpumper. For at vakuomet i prøvekommeret skal kunne opprettholdes under analysen er det viktig at prøven ikke er fuktig eller avgir gasser. [48]. Høyt vakuum er viktig for å minimere spredningen av elektronstrålen, da dette vil føre til lavere oppløsning. Ved detektering av SE vil et høyt vakuum også gi høyere oppløsning ved at oppsamlingen og detekteringen blir stabilisert [48].

Etter elektronene har blitt avgitt vil de føres ned i en kolonne bestående av flere elektromagnetiske deler. Kolonnen består blant annet av to kondensorkonvergerende linser, ett sett med deflektorer og en objektivlinse, samt en apertur før hver linse [47, 48]. Fra elektronpistolen føres elektronene gjennom en apertur som begrenser vinkelen på spredningen av elektroner, og videre inn i den første kondensorkonvergerende linsen. Mengden strøm som føres gjennom linsen vil endre høyden av konvergenspunktet, som igjen påvirker den endelige diameteren av strålen på prøven [48]. Etter strålen har blitt tynnet ut gjennom apertur og kondensorkonvergerende linser vil den komme i

kontakt med deflektorene. Deflektorene vil reflektere strålen slik at den sveiper over hele prøven og ikke bare fokuseres på et punkt [48]. Etter deflektorene vil strålen føres inn i den siste elektromagnetiske linsen som fokuserer elektronstrålen ned på prøven [48].

Når prøven blir bestrålt av elektroner vil det dannes tre detekterbare signaler: SE, BSE og karakteristisk røntgenstråling. SE er elektroner som blir dyttet ut av elektronfeltene til overflateatomene ved uelastiske stød, BSE dannes ved at elektronene i strålen reflekteres tilbake etter å ha trengt ned i prøven ved elastiske stød. Ved uelastiske stød vil energien til elektronene i strålen tas opp av prøven og det vil sendes ut karakteristisk stråling [50]. Forskjellen mellom detektering av SE og BSE er at SE gir et bedre bilde av overflaten, da det oppstår av uelastiske stød, vil kun elektroner som slås løs i overflaten ha nok energi til å nå detektoren. BSE på den andre siden vil kunne gi et bilde lengre ned i prøven, da de elastiske støtene vil gjøre at elektroner som trenger lengre ned i prøven vil kunne nå detektoren [47].

En mulig kilde til forurensing er at BSE kan oppfattes som SE. Dette oppstår på det synlige bildet i form av at den indre strukturen oppfattes som en del av overflaten [48]. Interaksjonene mellom elektronstrålen og prøven forutsetter at prøven evner å lede strøm. Derfor legges det ofte et belegg av et strømledende stoff på overflaten ved preparering av blant annet organiske prøver. Prosessen hvor belegget påføres prøven kalles «Sputter Coating». Eksempler på stoffer som ofte brukes som belegg inkluderer blant annet gull og karbon [47, 48]. I tillegg til BSE og SE vil prøver bestrålt med elektroner ofte danne røntgenstråling som er karakteristisk for de bestrålte elementene. Disse kan analyseres ved Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), røntgenstrålingen prøven sender ut blir detektert, og det blir opprettet et spekter med topper som er unikt for hvert enkelt element [51, 52].

SPUTTER COATING

SEM produserer som nevnt et bilde av en prøves topografi ved hjelp av en fokusert stråle av høyenergi-elektroner. Når prøven skannes med disse høyenergi-elektronene, vil disse samhandle med overflateatomene på prøven og det vil dannes et signal som vil gi informasjon om overflatetopografi, tekstur, kjemisk komposisjon og krystallstruktur [53].

SEM kan benyttes på nesten alle materialer, men prøver som enten er sensitive for elektronstrålen eller består av ikke-ledende materialer må prepareres på forhånd. Dette gjelder for eksempel prøver av plast, glass, kvarts og ulike keramiske materialer [54, 55]. Dersom

prøven er ikke-ledende vil dette kunne resultere i en opphopning av elektroner, og bildet vil bli forstyrret. Dersom det skal analyseres en sensitiv prøve vil elektronstrålen kunne ødelegge prøvens kjemiske struktur og prøven kan brytes opp. Ved å legge et metallisk belegg på prøven vil elektronene ledes bort fra bprøven, og den sensitive prøven vil være beskyttet. Metallbelegget vil og bidra til et høyere signal, som igjen vil gi et større støyforhold og dermed vil bildet bli tydeligere [56].

Plast er ikke-ledende og må derfor belegges med for eksempel gull før analyse i SEM. Gull er mye brukt i Sputter coating da det er meget konduktivt og har en liten kornstørrelse som gjør den ideell for å få bilder med høy oppløsning. Et annet mye brukt materiale er karbon, som benyttes ved EDS analyser [55].

2.4.2 PYROLYSE GASSKROMATOGRAFI

MASSEPEKTROMETRI

KROMATOGRAFI

Kromatografi defineres av IUPAC som «en fysikalsk separasjonsmetode hvor komponentene som skal separeres fordeles mellom to faser, hvorav en er stasjonær mens den andre (mobile fasen) beveger seg i en bestemt retning» [57]. I et kromatografisk system injiseres et lite volum av en prøve på en kolonne som inneholder stasjonærfasen. Prøven fraktes deretter gjennom kolonnen ved hjelp av mobilfasen. Mobilfasen kan enten være en gass eller en væske, avhengig av hvilket kromatografisk system som anvendes. I kolonnen vil analyttene i prøven interagere med stasjonær- og mobilfasen i ulik grad, og derfor separeres. Hvor mye prøven bremses av stasjonærfasen defineres som retensjonsfaktoren til den aktuelle komponenten. Tiden fra prøven blir introdusert på kolonnen og til den elueres i andre enden av kolonnen defineres som retensjonstiden (RT) til prøven [58].

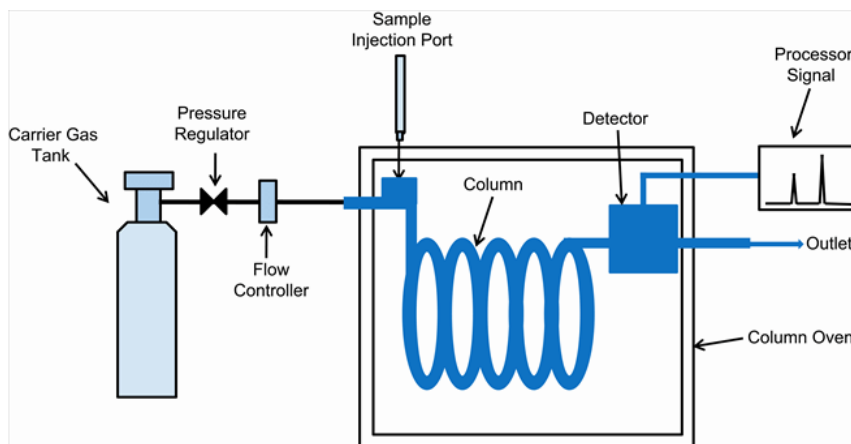
GASSKROMATOGRAFI

Ved gasskromatografi (GC) er mobilfasen en inert gass. Dette medfører at prøvene som skal analyseres må være flyktige nok til å kunne fraktes gjennom kolonnen sammen med mobilfasen. I tillegg må de være stabile nok til å kunne utsettes for høye temperaturer ved injeksjon og under selve analysen. Analytter som ikke er flyktige, for eksempel polymerer, må derfor spaltes

i mindre enheter for å kunne analyseres med denne metoden. Dette kan blant annet gjøres ved hjelp av pyrolyse, hvor prøven spaltes til mindre, enklere komponenter i en inert atmosfære ved hjelp av varme [59].

Det finnes to ulike typer gasskromatografi: gass-væske kromatografi (Gas-liquid chromatography, GLC) og gass-faststoff kromatografi (gas-solid chromatography, GSC). Førstnevnte er den vanligste metoden [59].

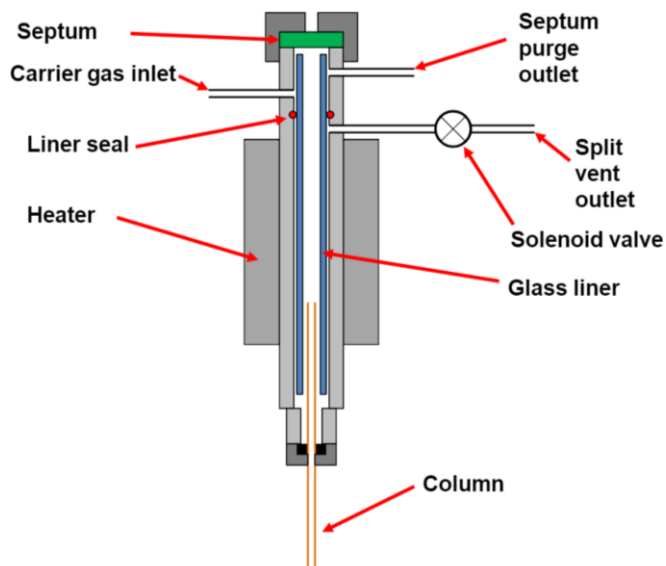
Instrumentet i gasskromatografi kalles en gasskromatograf, og er grovt sett bygd opp som vist i Figur 10.



Figur 10: Skjematisk oppsett av komponentene i en gasskromatograf [60]

Bæregassen fungerer som mobilfase i systemet, og har ingen interaksjon med selve prøven – den skal kun frakte prøvekomponentene gjennom systemet. Dette er ideelt sett en inert gass, oftest He, H₂ eller N₂, med høy renhet [59]. Når bæregassen introduseres til systemet, går den via reduksjonsventilene. Dette er ventiler som senker trykket på gassen slik at den blir introdusert til instrumentet ved likt trykk som selve instrumentet har [59].

Ved injeksjon av prøven til injektoren kan det enten brukes manuell injeksjon vha. mikrosprøyter, eller det kan benyttes en autosampler [61]. I dette prosjektet skal det benyttes en autosampler. Dette er et instrument som injiserer prøvene automatisk, og som muliggjør en programmert injeksjon av mange prøver under samme sekvens. Fra autosampleren går prøven inn på injektoren [61]. Et vanlig eksempel på en slik enhet er split/splitless-injektoren, som er illustrert i Figur 11 [59].



Figur 11: Split/splitless injektor [62]

På denne injektoren kan det brukes to innstillinger; split eller splitless. Ved split-innstillingen vil deler av prøven gå inn på kolonnen, mens resten går til waste gjennom split outlet. Det settes da en split ratio, som bestemmer hvor mye av prøven som sendes inn på kolonnen og hvor mye som sendes til waste. Ved en split ratio på for eksempel 1:5 vil en del gå inn på kolonnen, og fem deler sendes til waste. Denne innstillingen gjør det mulig å analysere veldig konsentrerte prøver. Ved splitless lukkes ventilen, og hele prøven fraktes inn til kolonnen. Innstillingen brukes ved for eksempel sporanalyser [59].

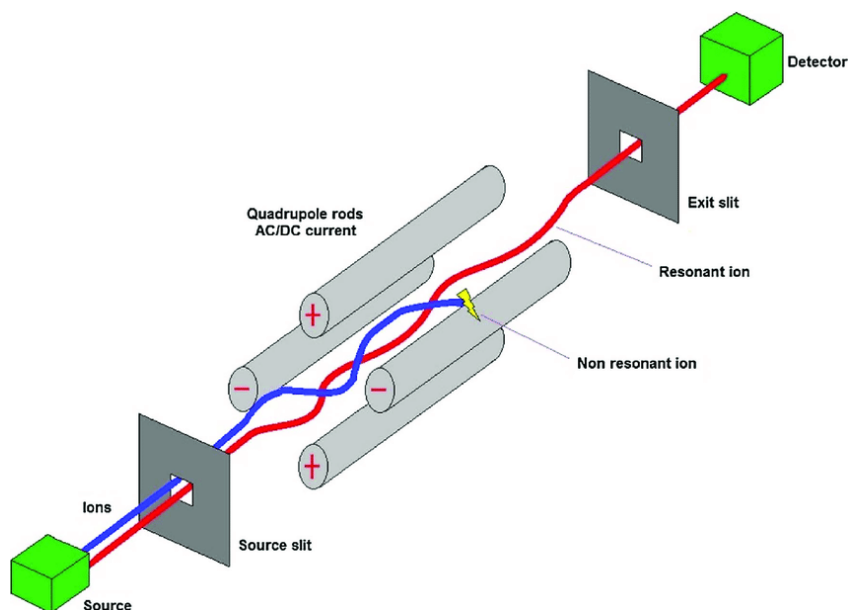
Det finnes to hovedtyper kolonner; åpne og pakke. Forskjellen er at de pakke kolonnene er fylt med stasjonærfase, mens de åpne kolonnene har en tynn film med stasjonærfase langs veggen [59]. For gaskromatografiske analyser er de åpne kolonnene mest vanlig. Lengden varierer typisk mellom 2 og 60m. I instrumentet er disse pakket sammen som en spole og befinner seg inni kolonneovnen. I analyser med gaskromatografi er det viktig at kolonnen holder en jevn, forutsigbar temperatur under hele analysen. Dette sørger kolonneovnen for [59]. Hvilken temperatur som brukes under analysen er avhengig av kokepunktene til prøvekomponentene, og hvordan det er ønskelig å separere komponentene. Kolonneovnen fungerer som en varmluftsovn, og inneholder en vifte for god sirkulasjon av luften [59]. Fra kolonnen går prøven inn på en detektor. Også her finnes det mange ulike alternativ. I dette prosjektet anvendes massespektrometri.

MASSESPEKTROMETRI

Massespektrometri (MS) er en massesensitiv analysemetode [63]. Instrumentet består av en ioniseringsenhet, en analysator og en detektor. Når analytten introduseres på instrumentet, vil den først ioniseres. Ionene vil deretter separeres basert på masse/ladnings-forholdet (m/z -forholdet), som framstilles i et massespektrum. I massespekteret kan man lese av den relative overfloden av ioner vs. m/z -forholdet [63, 64].

Prøver i gass-fase kan ioniseres på to ulike måter; ved elektronionisering (EI) eller ved kjemisk ionisering (chemical ionisation, CI) [64]. Ved EI vil analytten bestråles med elektroner, som vil støte ut et elektron fra prøvemolekylet og dermed skape radikalt kation. CI regnes som en mildere ioniseringsmetode, da det ikke er prøven i seg selv som ioniseres. Her ioniseres en reagensgass ved hjelp av EI, før denne gassen får reagere med molekylene i prøven [64].

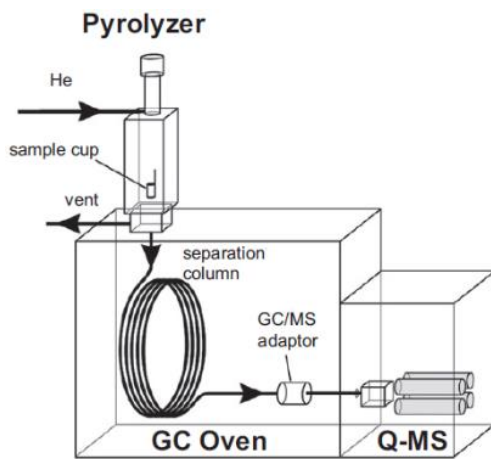
Etter ioniseringen skjer det en masseanalyse (separasjon) av de nydannede ionene. I dette prosjektet benyttes et såkalt singelkvadrupol-instrument, og da skjer dette ved hjelp av en kvadrupol. Her sendes ionene inn i et oscillerende felt som skapes av fire parallelle stenger med påsatt strøm, som vist i Figur 12. Når ionene sendes inn på kvadrupolen, starter de selv å oscillere. Ustabile ioner (på figuren representert ved blå linje) vil få en ustabil bane, og kollidere med stengene. Disse vil ikke detekteres. Stabile ioner med ønsket m/z -forhold vil passere stengene og videresendes til detektoren, og et massespekter dannes [63]. I et slikt massespekter vil den relative forekomsten av ionet plottes mot m/z -forholdet.



Figur 12: Kvadrupol-instrument [65]

PYROLYSE GASSKROMATOGRAFI MASSESPEKTROMETRI

Pyrolyse er kjemisk nedbrytning ved hjelp av temperatur. Her brytes makromolekyler ned for å danne mindre, flyktige komponenter. Denne teknikken kan brukes sammen med gasskromatografi for å lettere kunne analysere disse ikke-flyktige molekylene [66, 67]. En av metodene hvor disse prinsippene blir brukt sammen er pyrolyse gasskromatografi massespektrometri (Py-GC-MS). Dette er en instrumentell metode hvor prøvene først blir pyrolysert, før komponentene blir separert ved hjelp av GC, og detektert ved hjelp av MS. Instrumentet for denne metoden er illustrert i Figur 13.

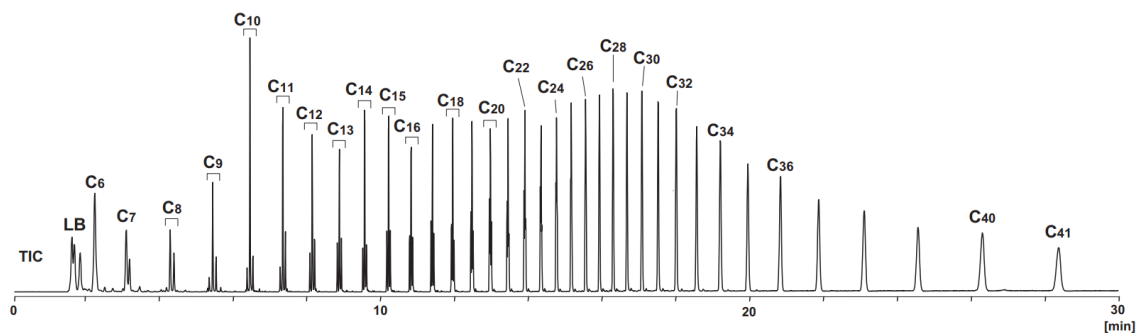
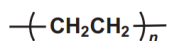


Figur 13: Pyrolyse-GC-MS instrument [67]

Ved pyrolysetrinnet blir prøven utsatt for høye nok temperaturer til at den dekomponerer, og splittes i små nok deler til at prøven blir flyktig. For å oppnå denne spaltingen for syntetiske polymerer, bør temperaturen under pyrolysen vanligvis ligge mellom 500 og 800°C [68, 69].

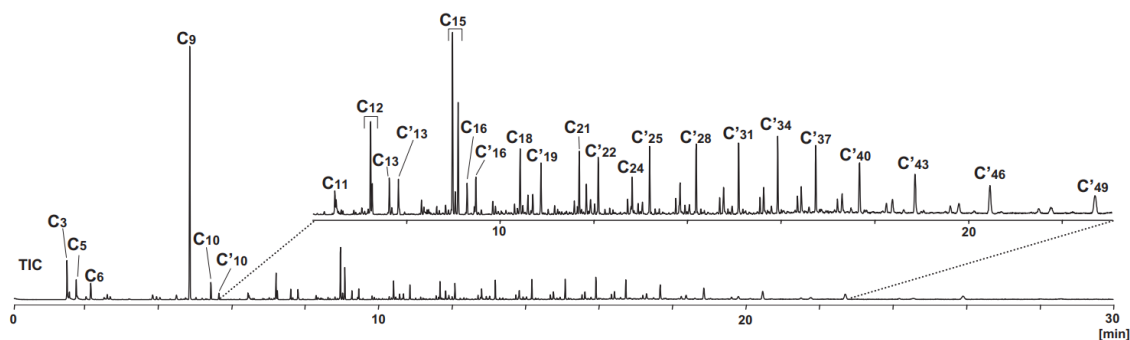
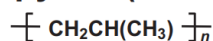
De nye fragmentene separeres deretter vha. gasskromatografi, og detekteres ved massespektrometri. De resulterende pyrogrammene fra analysen er spesifikke for de ulike polymerene, hvilket gjør det mulig å identifisere dem [68]. Toppene i pyrogrammene representerer fragmentene av polymeren etter pyrolysen [67]. I dette prosjektet er det antatt at det er PE og PP som er aktuelle, og pyrogrammene for HDPE og iPP kan sees i Figur 14 og Figur 15.

001 Polyethylene (high density); PE(HDPE)



Figur 14: Pyrogram for PE [67]

002 Polypropylene(isotactic); *iso*-PP



Figur 15: Pyrogram for iPP [67]

Som nevnt tidligere, finnes det flere tilsetningsstoffer i plast. Når disse ikke er kjemisk bundet til polymerene, kan de enkelt frigjøres fra polymermatrisen. Dette kan for eksempel gjøres ved termisk desorpsjon (TD). TD brukes for å analysere stoffene med relativt lav molekylvekt – slik som de tilsetningsstoffene som finnes i plasten [70]. For å unngå at polymeren brytes ned under denne delen av forsøket, brukes det gjerne temperaturer mellom 300 og 320°C [71].

2.5 Databehandling

Standardavvik gir et bilde på hvor stor spredningen av verdier innad i et datasett er [72]. Ved beregning av standardavvik er det to ulike metoder som benyttes; beregning av standardavvik for en populasjon eller beregning av standardavviket til prøver. En populasjon vil i de fleste tilfeller være hypotetisk, men kan i tilfeller som for eksempel masseproduksjon av en vare være et reelt tall (>100 000). Ved beregning av en populasjons standardavvik benyttes likning 10, hvor standardavviket er gitt ved σ , verdien av prøve i er gitt ved x_i , gjennomsnittsverdien er gitt med μ og antallet prøver er gitt ved N [72].

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad (10)$$

Ved analyse av kun noen få prøver benyttes en modifisert likning vist ved likning 11, da et lite datasett ikke nødvendigvis er 100% representativt for realiteten [72].

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (11)$$

Ved beregning av standardavvik for gjennomsnitt kan det enten settes opp mange sett med prøver fra samme sted slik at man ender opp med nok gjennomsnitt til å sette opp et standardavvik. Da dette krever svært mange prøver, som i de fleste tilfeller ikke er realistisk å oppnå, estimeres heller standardavviket for gjennomsnittet ved likning 12 [72].

$$s_{mean} = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (12)$$

3. MATERIALER OG METODER

3.1 Innhenting av prøver

3.1.1 PRØVER FRA SØR-AFRIKA

I oppgaven ble det analysert totalt 32 prøver samlet inn langs kysten av Sør-Afrika i tidsrommet januar 2018 til august 2020. Majoriteten av pelletene fra Sør-Afrika er samlet inn i området rundt byen Durban (markert på kartet i Figur 16), mens én prøve ble samlet inn lengre sør i landet.



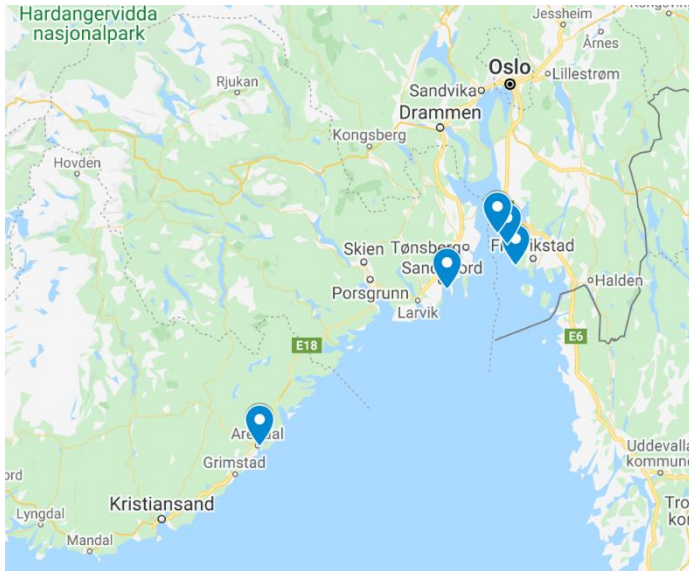
Figur 16: Oversikt over hvor prøvene i Sør-Afrika ble innhentet

Pelletene ble samlet inn av organisasjonen WildOceans, som sendte prøvene til SINTEF Ocean. De fleste prøvene var pakket i aluminiumsfolie i en lynlås-pose, andre i glassflasker og noen direkte i plastposer. Prøvene var uvaskede og flere inneholdt sand, stein og plastpellets med ulike farger. Det var varierende hvor mange pellets hver prøve inneholdt, fra ingen til hundrevis.

3.1.2 PRØVER FRA NORGE

I tillegg til pelletene fra Sør-Afrika har det blitt samlet inn pellets langs kysten av Sørøst-Norge, som vist i Figur 17. Herfra var det i utgangspunktet fem prøver å basere resultater på, inkludert et politibeslag som ble gjort om bord på skipet pelletene ble sluppet ut fra. I ettertid ble det ettersendt en ekstra prøve. Prøvene ble samlet i et tidsrom mellom tre og tretten måneder etter utslippet. Med unntak av politibeslaget var prøvene samlet inn av privatpersoner og sendt til

Kystverket, som videre sendte dem til SINTEF. Prøvene ble tilsendt i glassbeholdere, aluminiumsbeger og i en lynlås-pose. Mesteparten av prøvene var relativt rene med bare noen spor av jord og sand, mens noen inneholdt gress, sand og stein i tillegg til pellets. Hver prøve inneholdt anslagsvis 50 til hundrevis av pellets.



Figur 17: Oversikt over hvor prøvene i Norge ble innhentet

3.2 Prøvepreparering

Det ble valgt ut minst 12 pellets fra hver av prøvene, som deretter ble delt inn i to partier. Halvparten ble veid, og tre av disse ble lagt av til pyrolyse-GC-MS. Av den andre halvparten ble seks pellets målt i lysmikroskop, og et utvalg av disse ble studert i SEM. I noen av prøvene fra Sør-Afrika var det ikke nok pellets til dette, og da ble pellets til pyrolyse prioritert først. Pellets ble valgt ut fra hvilken form og farge de hadde. Det var kjent at pelletene fra utslippet i Durban besto av PE og skulle ha en diameter på 5 mm, og at de var hvite/fargeløse [2]. Pelletene samlet inn langs kysten av Norge skulle i teorien bestå av PP, og skulle være runde og hvite i fargen, med et trykk inn på hver side [41].

For å vaske pelletene som hadde jord på seg, ble pelletene plassert i aluminiumskopper med MilliQ-vann og rystet forsiktig slik at jord og liknende løsnet fra pelleten. Der dette ikke var tilstrekkelig, ble det benyttet bomullspinner til vaskingen. For å unngå forurensning av organiske stoffer som finnes på hendene, ble det tatt forhåndsregler for å ikke berøre prøvene direkte. I tillegg ble pelletene kun behandlet med metallpinsetter, da plastpinsetter kunne ført

til forurensning av fremmed plast. Pelletene kunne heller ikke håndteres ved bruk av engangshansker da disse også ville gitt forurensning av fremmed plast.

Etter vaskingen av de 12 pelletene som ble valgt ut fra hver prøve, ble seks pellets veid på analysevekt med fire siffrers nøyaktighet. På forhånd ble vekten kalibrert i henhold til SINTEFs rutiner: Før bruk hver dag ble et vektlodd med kjent masse (0,20 mg) veid tre separate ganger. Dersom massen var innenfor denne massen $\pm 0,03$ mg, var den godkjent for bruk.

3.2.1 KLARGJØRING AV PRØVER TIL TD/PY-GC-MS

For noen av prøvene skulle det gjennomføres analyse av både kjernen og overflaten av pelleten, mens andre bare kjernen. Ved kutting av prøvene ble pelletene først delt i to ved hjelp av saks og skalpell. Deretter ble ytterkantene på prøven kuttet vekk, slik at bare kjernen gjensto. Dersom både kant og kjerne på den aktuelle pelleten skulle analyseres, ble disse bitene kuttet opp hver for seg og overført til hvert sitt petriglass.

Når prøvene skulle veies ble bitene veid direkte i digelen (Frontier Eco-Cup LF, 4 mm i diameter, 8 mm høy, 80 μ L) for å sikre at de lå i rett vektintervall (0,05-0,20 mg). Etter prøven var veid ble digelen plassert i et digelstativ. For å unngå at prøven skulle blåses ut av digelen under analysen, ble det lagt litt kvartsull (Frontier Phtalate-free Quartz Wool) i toppen av digelen. Her ble en liten mengde kvartsull (omtrent 2 mg) tvunnet rundt en tynn metall-pinsett, og presset forsiktig ned i digelen ved hjelp av en tom glass-pipette [73]. Dette ble gjort på et slikt vis at kvartsullen ikke stakk opp av digelen, da dette kunne føre til komplikasjoner i pyrolyse-enheten.

3.3 Analyse med TD/Py-GC-MS

Til TD/Py-GC-MS ble det brukt en Agilent 7890A gasskromatograf sammen med et Agilent 5975 C massespektrometer, og en Frontier Py-3030D multi-shot pyrolyzer. Diglene med prøver ble overført til en autosampler. For å unngå forurensninger fra foregående prøve, ble det analysert en blank prøve i form av en tom digel mellom hver av prøvene. Prøvene ble analysert i tre partier. Etter analysefeil på enkeltprøver i de tre første partiene, ble det tatt nye pellets av noen av prøvene, som ble analysert på nytt i et fjerde parti. Figur 18 viser et bilde av instrumentet som ble benyttet under analysen.



Figur 18: Bilde av instrumentet til TD/Py-GC-MS på SINTEF Oceans lokaler

Ved injeksjon av prøvene til termisk desorpsjon ble det benyttet en splitratio på 5:1. Prøven ble først utsatt for 200°C med 0,1 min holdtid. Deretter ble temperaturen økt med 30°C/min til 350°C, og holdt ved denne temperaturen i 2 min. Etter termisk desorpsjon ble prøvene pyrolysert ved 600°C i 0,2 min. Til pyrolysen ble det benyttet en splitratio på 100:1 ved injeksjon på GC-MS

Fra pyrolysen gikk prøvene videre til gasskromatografen. Interface-temperaturen var 320°C. Separasjonen ble oppnådd ved hjelp av en Frontier Ultra Alloy 5 kolonne (30m lengde, 250 µm indre diameter og 0,25µm filmtykkelse). Bæregassen var helium (He, 99,9999%). For gasskromatografien ble temperaturen holdt konstant ved 40°C i 2 min, før den ble økt med 20°C/min til 320°C og holdt konstant i 18 min.

Analyttene gikk deretter videre til massespektrometeret. Interface-temperaturen mellom gasskromatografen og massespektrometeret var 320°C. Kvadrupolen i massespektrometeret holdt en temperatur på 150°C. Ionekilden ble kjørt i fullscan-modus (50-650 m/z) ved 70 eV og 230 °C.

Etter analyse ble resultatdataene overført til en PC med nødvendig programvare for uthenting og analyse av pyrogrammene og massespektrene. Programmet *Agilent Masshunter Qualitative Analysis* ble brukt til å behandle resultater fra Py-GC-MS [74]. Pyrogrammene fra analysen ble så sammenlignet med standard-pyrogrammer for å bestemme hvilken type polymer platen besto av. For prøver av polypropylen ble videre isomeren bestemt. Dette ble gjort ved å sammenlikne toppene for iso-, hetero- og syndiotaktisk 2,4,6,8-tetrametyl-1-undecene, samt toppene for meso- og rasemisk form av 2,4,6-trimetyl-1-nonene i pyrogrammene. Forholdene

ble funnet ved å integrere arealet under toppene i *Agilent Masshunter Qualitative Analysis*, og deretter sammenlikne ratioen mellom dem [41]. Hvis størrelsesordenen for arealet til toppene for 2,4,6,8-tetrametyl-1-undecene er isotaktisk > syndiotaktisk > heterotaktisk, er prøven isotaktisk. Hvis den derimot er isotaktisk ~ heterotaktisk > syndiotaktisk, er polymeren ataktisk. Ved størrelsesorden syndiotaktisk > isotaktisk > heterotaktisk er polymeren syndiotaktisk [41]. For bekreftelse av isomer, ble også forholdet mellom meso- og rasemisk 2,4,6-trimetyl-1-nonene funnet. Dersom mesoformen >> rasemisk, er polymeren isotaktisk. Hvis det er motsatt, og meso << rasemisk, er polymeren syndiotaktisk. Dersom meso ~ rasemisk, er prøven ataktisk [41].

Videre ble programmet *Agilent Masshunter Unknowns Analysis* benyttet til å analysere resultatene fra termisk desorpsjon [75]. I dette programmet ble det dannet en oversikt over hvilke tilsetningsstoffer de ulike prøvene innehold. Dette ble gjort ved at programmet hentet ut massespektrene tilhørende toppene i kromatogrammet fra termisk desorpsjonsanalysen, hvor massespektrene videre ble sammenlignet med referansespektre fra databasen NIST17 [76]. Det ble deretter opprettet en oversikt over aktuelle tilsetningsstoffer, deres retensjonstid og et mål på hvor godt de stemte over ens med spektrene i databasen (matchprosent). Alle stoff hvor sammenlikning av massespektrene ga en lavere matchprosent enn 85% ble sett bort ifra. Programvaren *Agilent Masshunter Quantitative Analysis* ble deretter benyttet til integrering av toppene til de aktuelle stoffene. I den initielle oversikten opprettet før integrering ble det kun stoffene med høyest matchprosent for hver topp som ble satt opp. Men ved kvantifisering ble alle toppene hvor de aktuelle stoffene hadde en matchprosent på over 85% tatt hensyn til. Dette ble gjort for å hindre uaktuelle stoffer med lignende massespekter, som ved tilfeldigheter da kunne endt opp med høyere matchprosent, i å skjule tilstedeværelse av de aktuelle stoffene i enkelte pellets.

3.4 Mikroskopering

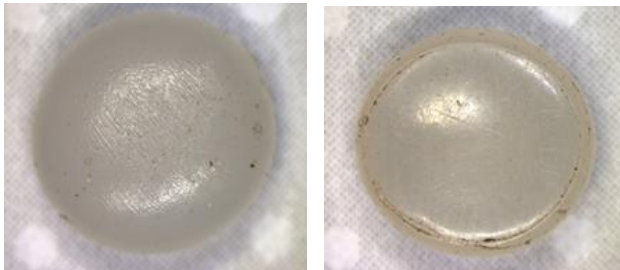
3.4.1 MÅLING AV PELLETS I LYSMIKROSKOP

Målingene ble gjennomført i lysmikroskop Nikon SMZ800N ved hjelp av programvaren *Infinity Analyze* [77]. Dette ble gjort ved å klikke på kanten av pelleten og trekke en rett linje til andre siden av pelleten i *Infinity Analyze* under mikroskoperingen. Programmet beregnet deretter lengden mellom disse to punktene. Det ble tatt mål av to akser, akse 1 og akse 2 på pelleten.

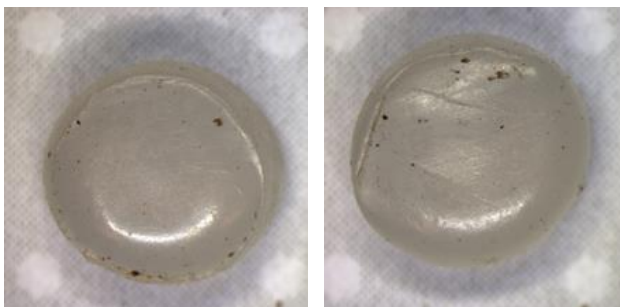
Akse 1 var alltid den lengste aksen og akse 2 ble målt slik at den i krysningspunktet mellom aksene stod vinkelrett på akse 1. Disse målene ble brukt for å finne ratio mellom aksene.

For at programmet skulle klare å beregne lengden rett, ble programmet kalibrert mot et skyvelære med 1/10 mm nøyaktighet [78]. Dette ble gjort ved å markere 5 mm på skyvelære og angi lengden på 5 mm til programmet. Kalibreringen gjaldt kun ved bruk av samme fokus og forstørrelse, som derfor ble holdt konstant under alle målinger.

Ved målinger av aksene ble det først definert hvilke sider på pelletene det skulle tas utgangspunkt i. Målingene skulle tas fra oversiden av pelleten. Figur 19 viser hva som ble regnet som en overside og hva som skulle telle som en underside. Undersiden har merker fra støpning og denne siden var generelt flat. Det finnes også unntak, hvor en pellet kan ha denne type merke på begge sider (se Figur 20). Ved et slikt tilfelle som i Figur 20 måtte det tas et valg om hva som skulle telle som under- og overside.

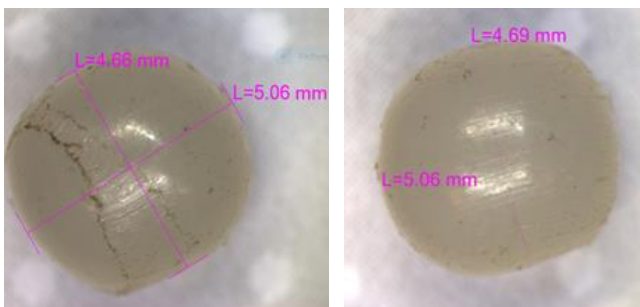


Figur 19: Illustrasjon av hva som blir regnet som en typisk overside (t.v.) og underside (t.h.) av en pellet



Figur 20: Et eksempel på pellet hvor det var vanskelig å bedømme hva som var underside og overside

I noen tilfeller hadde ikke pelleten noen merker, for eksempel om pelleten var veldig rund. Dette er illustrert i Figur 21. Her kan det også sees hvordan en måling så ut i systemet.



Figur 21: Eksempel på måling av pellet uten noen klar over- og underside

For å unngå usikkerheter ved målingene ble det tatt kontrollmålinger av pellets. Her ble seks pellets målt seks ganger hver. På denne måten kunne standardavviket til hver pellet tas i betraktning. Ved kontrollmålingene ble pelleten først målt under mikroskopet, fjernet fra flaten og lagt ned igjen. Deretter ble den målt på nytt.

3.4.2 SEM-ANALYSE

Etter pelletene var blitt studert i lysmikroskop, ble en pellet fra hver prøve valgt ut til SEM-analyse. Her ble det forsøkt å velge de pelletene som hadde tydeligst degradering på overflaten. For å ha et sammenlikningsgrunnlag, ble det også valgt ut et sett med pellets som ved det blotte øyet så lite degradert ut. Grunnet plastics manglende evne til å lede strøm, ble det benyttet et *SC7620 Mini Sputter Coater/Glow Discharge System* for å legge et tynt strømlerende gullbelegg. Dette ble gjort ved å følge bruksanvisningen (vedlegg 6). Prøvene ble først overført til merkede åpne beholdere av aluminiumsfolie for å holde orden på prøvene, den ble deretter overført til coatingkammeret. Luften i kammeret ble pumpet ut til trykket nådde 0,5 bar, deretter ble kammeret fylt med argon-gass til trykket nådde 0,5 bar, hvor det ble holdt i 10 – 15 sekunder. Gassen ble så pumpet ut til trykket nådde $4 \cdot 10^{-2}$ mbar, det ble deretter sluppet inn argon gass igjen mens strømmen blir målt, trykket ble justert til strømmen nådde 18 mA, og prosessen ble startet. Det ble først benyttet en coatingtid på 60s, da dette viste seg å ikke være tilstrekkelig ble tiden økt til 90 s for å gi et belegg tykt nok til å gi god respons på SEM.

Etter prøvene var belagt i gull ble de overført til en metallbit av aluminium (1,4 cm x 1,2 cm x 0,4 cm) ved hjelp av pinsett. Etter hvert ble det brukt større metallbiter (2,5 cm x 1,2 cm x 0,4 cm) med plass til to pellets. På metallbiten ble pelletene festet ved hjelp av et karbonklistremerke. Dette sørget for at prøven var elektrisk jordet, samtidig som det holdt prøven på plass i kammeret. Klistremerket ble satt på slik at hjørnet ble brettet opp til kanten av pelleten. Metallbiten med prøvene ble deretter satt inn i SEM, av type JCM6000 Versatile Benchtop SEM, slik at den oppbrettede kanten pekte innover. Deretter ble luken lukket, vakuum innført og maskinen startet.

Da maskinen var klar, ble filamentet skrudd på og bildet ble stilt inn slik at pelleten var sentrert. Deretter ble stigma og fokus stilt inn, og «auto gun adjustment» ble kjørt. Videre ble riktige forstørrelser valgt, og fokuset stilt inn etter hvert som forstørrelsene ble byttet. Kontrast og lysstyrke ble valgt slik at konturene og skadene i pelletene skulle komme tydelig fram. Forstørrelsene som ble brukt var 20x, 50x, 100x og 200x.

Videre ble det også undersøkt noen pellets i *Zeiss ultra 55 limited edition* på Gløshaugen. Prøvene som ble analysert der ble valgt ut og belagt med gull på Kalvskinnet. Deretter ble de pakket forsiktig inn i aluminiumsfolie og fraktet til Gløshaugen for analyse. På laboratoriet ble prøvene montert på en metallbit vha. karbonklistremerker. For å minimere tidsbruken ble det analysert fem og fem prøver samtidig, da det var mulig å zoome inn på én og én prøve om gangen. Fem prøver som hver var ferdigmontert på metallbiter ble videre plassert på en større metallplate. Deretter ble prøvene satt inn i et varmeskap for avgassing, slik at prøvene ikke skulle kontaminere SEM-instrumentet. SEM-instrumentet benyttet ved Gløshaugen hadde tilnærmet lik framgangsmåte som instrumentet ved Kalvskinnet. Trykket i instrumentet ble økt til atmosfærisk trykk, prøvene ble plassert i kammeret, og instrumentet ble satt i vakuum igjen. Den viktigste forskjellen i praksis var at maskinen ved endring av trykket benyttet ren nitrogengass fremfor luft, for å begrense mengden forurensninger inne i maskinen. Da instrumentet tillot mikroskopering av flere prøver var instrumentet utstyrt med et optisk kamera for enklere lokalisering av prøvene før mikroskopering. Maskinen tillot også å kun fokusere på en liten del av bildet av gangen, dette gjorde at bildet oppdaterte seg raskere som gjorde innstilling av stigma og fokus mye mer brukervennlig. Samt at fokus og stigma ble justert ved egne knapper fremfor gjennom et program som også gjorde apparatet enklere i bruk. Programvaren tillot også nøyaktig endring av forstørrelse, fokusering og stigma ved å benytte tallverdier om det var behov.

4. RESULTATER OG DISKUSJON

4.1 Kildesporing av pellets

Et viktig formål for denne oppgaven har vært å benytte ulike metoder for å karakterisere pellets og forsøke å kildespore dem. Det er interessant å vite om pellets som er samlet inn på ulike tidspunkt og lokasjoner kan stamme fra samme kilde. Denne informasjonen kan si noe om hvordan plastpellets blir transportert av havstrømmer, og eventuelt bidra til å stille forurenserne ansvarlige for opprydding av pelletene. For å undersøke dette ble pellets fra de ulike prøvelokasjonene i Sør-Afrika og Norge fysisk og kjemisk karakterisert med ulike laboratoriemetoder. Pelletene ble fysisk karakterisert basert på form og farge, måling av masse og størrelse, og kjemisk karakterisert med termisk desorpsjon og pyrolyse-GC-MS for å bestemme innhold av tilsetningsstoffer og hvilken polymer pelletene besto av. For å kunne konkludere med at pellets med stor grad av sannsynlighet stammer fra samme kilde må polymertype, innhold av tilsetningsstoffer og fysiske karakteristikk samsvare mellom pelletene [41]. Det må imidlertid tas hensyn til at tid i miljøet kan ha degradert pelletene noe, og at de derfor kan ha endret størrelse. Tilsetningsstoffer kan også ha lekket ut fra overflaten av pelleten, eller nedbrytning kan ha endret sammensetningen av tilsetningsstoffer. Dette ble i denne oppgaven tatt høyde for ved å bare benytte kjernepøver i kildesporingen.

Det var en referanseprøve tilgjengelig fra utslippet i Esbjerg, men fra utslippet i Durban ble de tidligst innsamlede prøvene benyttet til å representere pellets som stammer fra utslippet. De tidligste prøvene, 2021-242 Durban coast -1 Jan-Mar 2018 og 2021-243 Durban coast -3 Jan-Mar 2018, ble samlet inn omtrent tre måneder etter utslippet.

4.1.1 FYSISK KARAKTERISERING AV PRØVENE

Ettersom prøvene ble samlet inn av ulike personer og over en lengre tidsperiode, var det variasjoner i både prøvemengde og kvalitet på prøvene. Det var fra tidligere kjent at pelletene fra de aktuelle utslippene skulle være hvite eller blanke, og ha en rund form [2, 41]. I 19 av prøvene fra Sør-Afrika og en av prøvene fra Norge var det tydelig at prøvetakingsstedet var påvirket av forurensing fra flere kilder enn de aktuelle utslippene, da prøvene bestod av pellets med et vidt spekter av former og farger. Dette er illustrert i Figur 22.



Figur 22: Illustrasjonsbilde av variasjonen innad i en prøve, til venstre fra 2021-244 Durban harbour-2 14/10-19, og til høyre fra 2021-274 Eldøya 12/10-20

I de resterende prøvene var det fortrinnsvis pellets som passet den kjente beskrivelsen. Dette kan enten skyldes at prøve-lokasjonen hovedsakelig var forurenset med denne typen pellets, eller at denne typen var prioritert av personellet som sto for prøvetakingen. Da det ble valgt ut prøver for videre analyser ble det i all hovedsak valgt pellets som passet den kjente beskrivelsen. Det ble imidlertid tatt høyde for at opphold i miljøet kan føre til noe fargeendring i pelletene, og pellets ble derfor ikke selektert bort fra prøvesettet ved små avvik i farge.

Fem prøver måtte utelukkes fra analyser, da de ikke inneholdt pellets som passet beskrivelsen eller manglet pellets. Prøvene som ikke inneholdt pellets, var 2021-252 Blythedale beach north KZN, 2021-254 Suncoast beach SIR 1 14, 2021-255 Suncoast beach SIR 2 14, 2021-256 Suncoast beach SIR 1 15 Sphamandla og 2021-257 Suncoast beach SIR 2 15 Sphamandla. Disse prøvene vil ikke diskuteres videre i oppgaven.

Som nevnt i kapittel 3.2, skulle det velges totalt tolv pellets for karakterisering. For totalt fem lokasjoner var det færre en tolv pellets tilgjengelig, og de tilgjengelige pelletene ble målt. Dette gjaldt prøvene fra 2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa, 2021-264 Amatikhulu-Northern KZN 33, 2021-265 Port Dunford Northern KZN 19, 2021-266 Richards bay Northern KZN 20, og 2021-271 Balito- Northern KZN 28 hvor henholdsvis fem, en, tre, en og fem pellets ble veid og målt.

Målingene i lysmikroskop ble standardisert ved å definere typisk over- og underside på pellets. Aksene ble målt slik at de i krysningspunktet stod vinkelrette på hverandre. Det medførte imidlertid usikkerhet at målingene ble påvirket av en subjektiv vurdering av aksene. Kontrollmålinger ble gjennomført for å verifisere usikkerheten. Største standardavvik for måling av en parameter ble antatt å representere usikkerheten i målingene. Det ble gjennomført kontrollmålinger på seks av prøvene fra Sør-Afrika: 2021-244 RNYC Durban harbour 2, 2021-

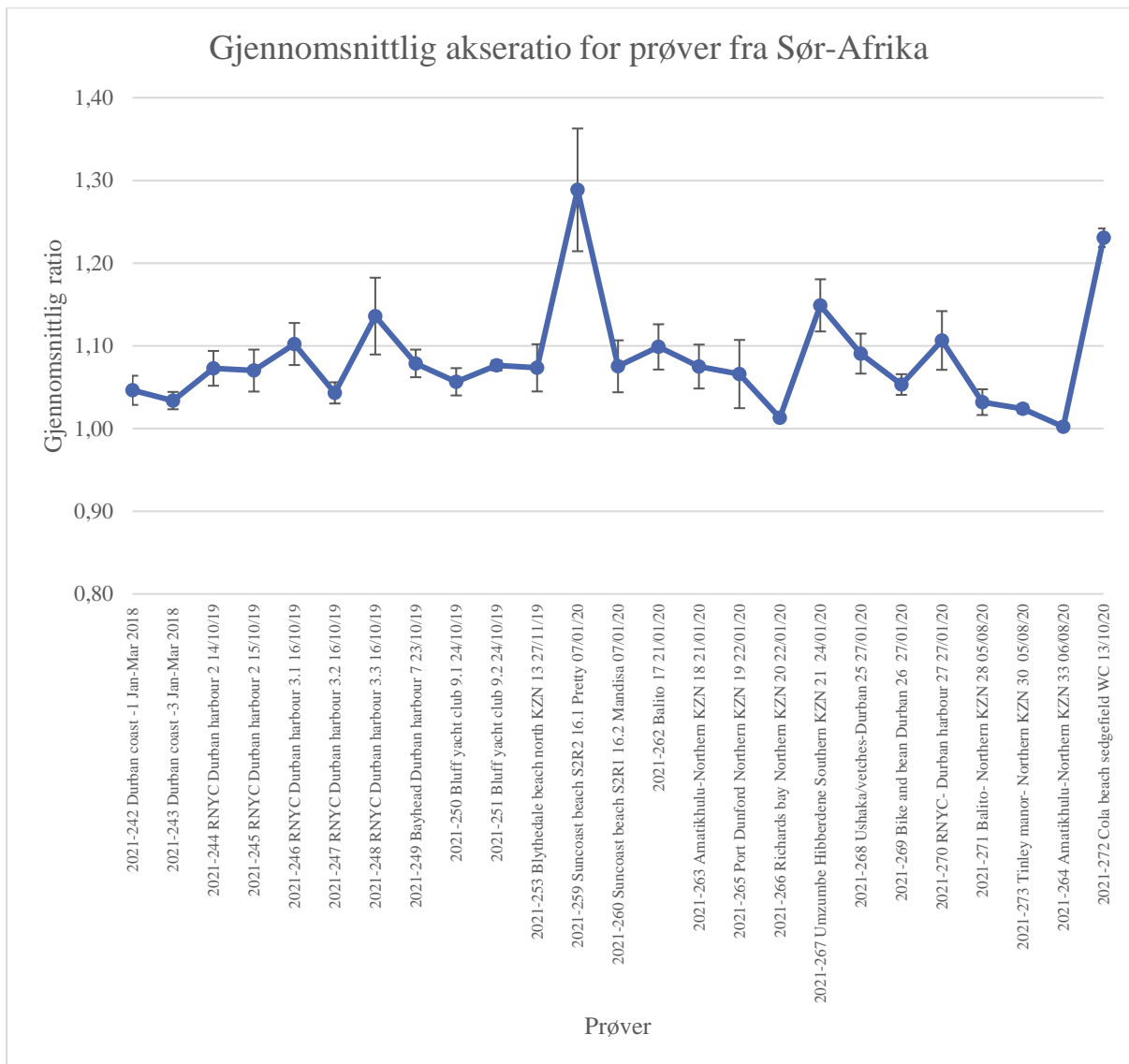
245 RNYC Durban harbour 2, 2021-253 Blythedale beach north KZN 13, 2021-262 Balito 17, 2021- 269 Bike and bean Durban 26 og 2021-270 RNYC- Durban harbour 27. Av disse hadde 2021-244 RNYC Durban harbour 2 det største standardavviket på målingen av en enkelt akse, med et gjennomsnitt og standardavvik på $4,8 \pm 0,2$ mm, for akse to. Den største målingen på denne aksene var 5,04 mm og den minste var 4,66 mm. Oversikt over resultater fra kontrollmålingene ligger i vedlegg 2.

For prøvene fra Norge ble det gjennomført kontrollmålinger på én pellet fra samtlige av prøvelokasjonene, inkludert referanseprøven. Av disse hadde referanseprøven, 2020-5372 Politibeslag, det største standardavviket på målingen av en enkelt akse, med et standardavvik på $\pm 0,1$ mm. Usikkerheten i målinger til prøvene samlet inn i Norge ble da bestemt til 3 %. Dette tas høyde for i videre diskusjon av resultatene.

Ved målinger av akser ble gjennomsnittlig akse 1 bestemt til $4,8 \pm 0,3$ mm for prøvene fra Sør-Afrika, og $4,51 \pm 0,08$ mm for prøvene fra Norge. Gjennomsnittlig akse 2 ble bestemt til $4,4 \pm 0,3$ mm for prøvene fra Sør-Afrika, og $3,99 \pm 0,08$ mm for prøvene fra Norge. Fra verdiene ble det bestemt en gjennomsnittlig ratio mellom akse 1 og akse 2 for alle prøvene fra Sør-Afrika og Norge på henholdsvis $1,08 \pm 0,01$ mm og $1,13 \pm 0,01$ mm.

Gjennomsnittlig ratio for hver enkelt prøvelokasjon i Sør-Afrika med standardavvik er illustrert i Figur 23. Standardavviket for ratioene vil inneholde noe usikkerhet, da standardavviket fra kontrollmålingene ikke kan innarbeides i standardavviket for gjennomsnittsratioen. Det tas altså ikke hensyn til usikkerheten medført av subjektiv vurdering av aksene i standardavvikene til gjennomsnittsratioene i dette plottet.

Prøvene som ble benyttet som referanseprøver fra utslippet i Durban, 2021-242 Durban coast-1 Jan-Mar 2018 og 2021-243 Durban coast-3 Jan-Mar 2018, hadde gjennomsnittsratio på henholdsvis $1,05 \pm 0,04$ mm og $1,03 \pm 0,03$ mm. Massen til prøvene ble bestemt til henholdsvis 25 ± 1 mg og 24 ± 1 , hvilket stemte oppimot forventningen om at det kom til å oppstå variasjon ettersom produksjonen av pellets ikke er en nøyaktig prosess.



Figur 23: Oversikt over gjennomsnittsratio med standardavvik for prøvene fra Sør-Afrika

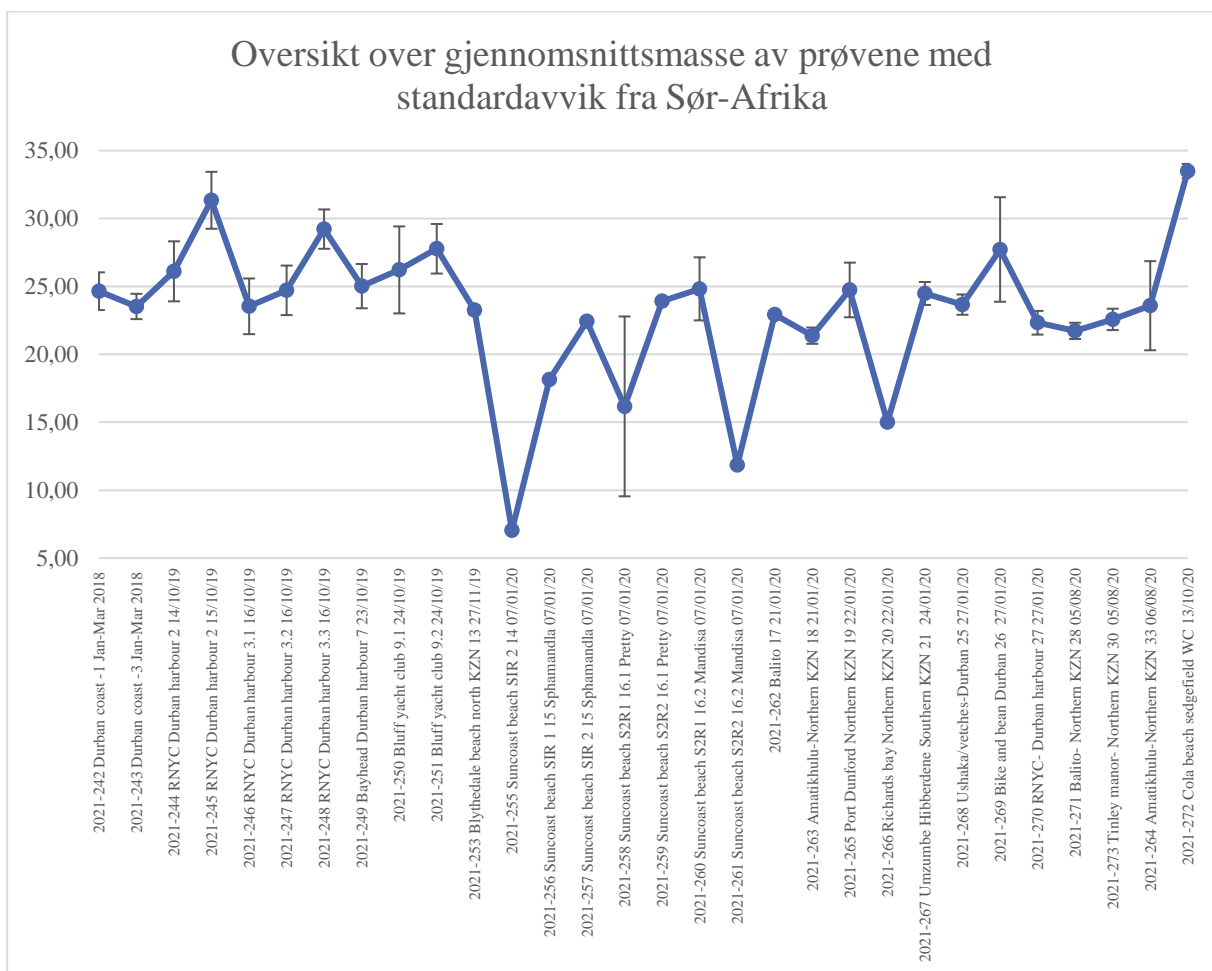
Figuren viser at gjennomsnittsratioene var forholdsvis like for de ulike prøvelokasjonene, med unntak av to avvikende. De avvikende prøvene er 2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty 7/1-20 og 2021-272 Cola beach sedgfield WC 13/10-20.

I figuren kommer det frem at gjennomsnittsratioen til 2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty 7/1-20 er langt høyere enn gjennomsnittsratio for prøvene som benyttes som referanse for utslippet i Durban, 2021-242 Durban coast -1 Jan-Mar 2018 og 2021-243 Durban coast -3 Jan-Mar 2018. Gjennomsnittsratioen for 2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty 7/1-20 ble bestemt fra målinger av bare tre pellets, og gjennomsnitt for akse 1 og akse 2 ble bestemt til henholdsvis $4,7 \pm 0,1$ mm og $3,6 \pm 0,3$ mm. Det fremkommer også av figuren at dette ga et forholdsvis stort standardavvik i forhold til de andre prøvene. Gjennomsnittene for aksene tyder

på at prøven inneholdt pellets som var avlange, men det relativt store standardavviket gjør det mer trolig at det var forskjell i den helhetlige størrelsen i de tre pelletene som ble målt.

For 2021-272 Cola beach sedgefield WC 13/10-20 var det seks pellets som ble målt, og gjennomsnittet for akse 1 og akse 2 ble bestemt til henholdsvis $4,9 \pm 0,1$ mm og $4,0 \pm 0,1$ mm. Det var også her, ifølge gjennomsnittene for aksene, pellets som hadde en mer oval form, men her var standardavviket i målingen av aksene svært lavt i forhold til de andre prøvelokasjonene. Dette gjør det mer sannsynlig at pelletene som ble målt faktisk var avlange.

Den gjennomsnittlige massen av pellets samlet inn i Sør-Afrika var 23 ± 5 mg. Gjennomsnittsmassen og standardavvik for hver enkelt prøvelokasjon i Sør-Afrika er vist i diagrammet i Figur 24.



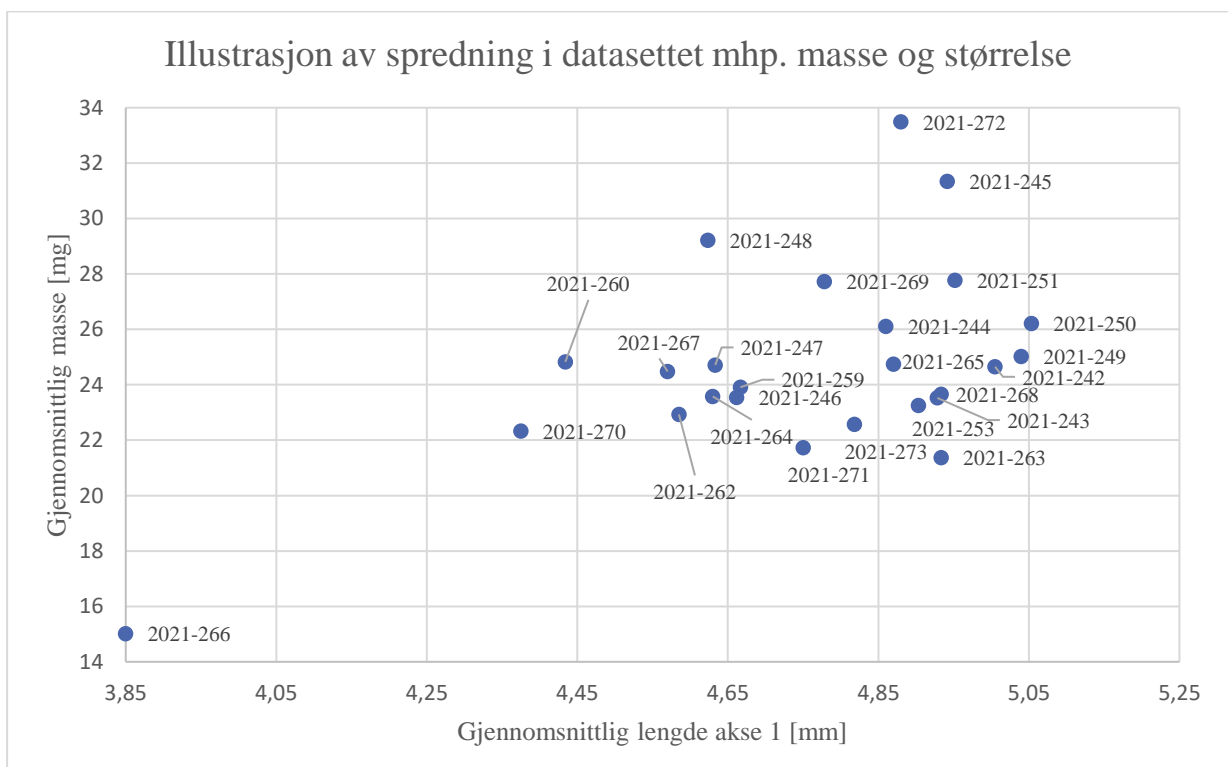
Figur 24: Gjennomsnittsmasse fra hver prøvelokasjon i Sør-Afrika med standardavvik (n=6)

I figuren kommer det frem at det er lite sammenheng mellom masse og tid i miljøet, men prøvene tatt i perioden januar 2018 til november 2019 ser ut til å være mer like i masse. Prøvene tatt fra januar 2020 og utover ser ut til å variere mer for enkelte prøver som har en veldig mye

lavere gjennomsnittsmasse. Det var også én prøve som hadde en betraktelig høyere gjennomsnittsmasse, 2021-272 Cola beach sedgefield WC 13/10/20. Pelletene med merkbart lave gjennomsnittsmasser er 2021-255 Suncoast beach SIR 2 14 7/1-20, 2021-261 Suncoast beach S2R2 16.2 Mandisa og 2021-266 Richards bay Northern KZN 20 22/1-20. Felles for alle disse prøvene var at gjennomsnittsmassen var basert på et lavt antall pellets på henholdsvis én, én og to pellets som ble veid. Det finnes derfor heller ikke standardavvik for disse målingen.

Prøvelokasjonen som hadde en høyere gjennomsnittsmasse var 2021-272 Cola beach sedgefield WC 13/10-20. Her var gjennomsnittsmassen på 33 ± 1 mg basert på seks pellets, og som det kommer frem i figuren har den et lavt standardavvik i forhold til mange av de andre prøvelokasjonene. Det lave standardavviket tyder på at de seks pelletene var hadde lik masse og dermed at pelletene fra denne prøvelokasjonen var betydelig tyngre enn de andre prøvene.

For å undersøke om det var en sammenheng mellom gjennomsnittsratio og gjennomsnittsmassen, ble gjennomsnittlig masse plottet mot gjennomsnittslengden på akse 1 for prøvelokasjonene i Sør-Afrika. Plottet kan sees i Figur 25, hvor prøvene er representert ved SINTEF-ID.



Figur 25: Oversikt over gjennomsnittsmasse mot gjennomsnittlig akse 1 for prøvene fra Sør-Afrika

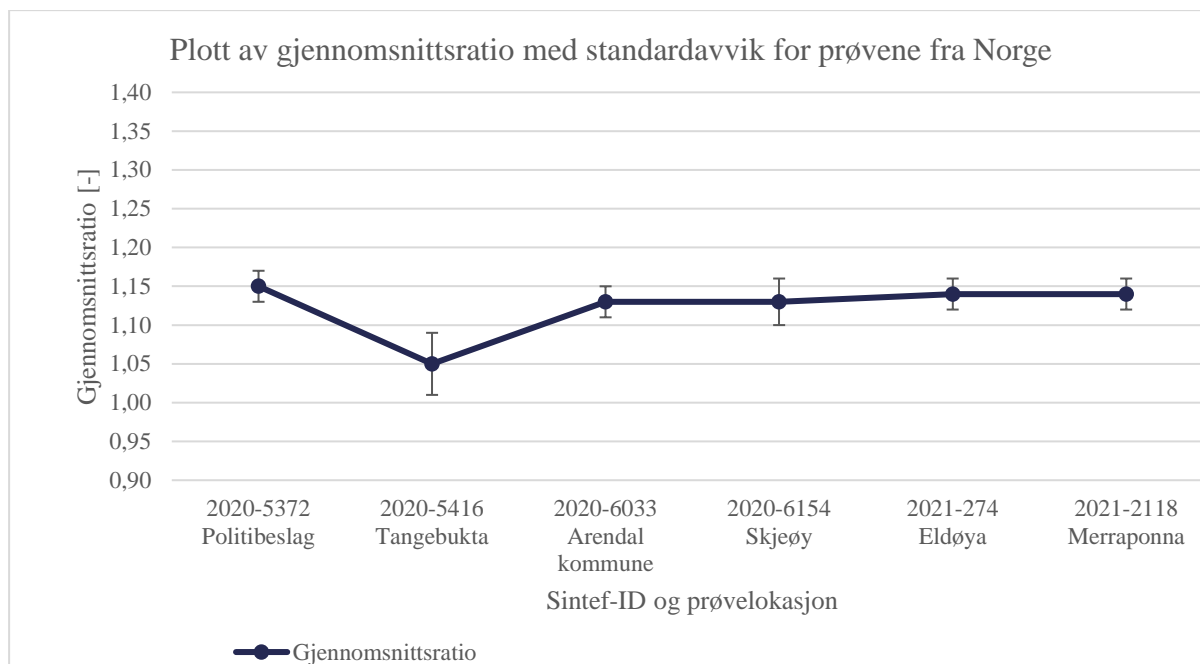
I figuren kommer det frem at det er en relativ tett samling av prøvene, og dette tyder på at det er en sammenheng mellom massen og størrelsen. Det var i midlertidig to relativt store avvik. I

prøven 2021-272 Cola beach sedgefield WC 13/10-20 var det en inkohærens mellom massen og størrelsen, og 2021-266 Richards bay Northern KZN 20 22/1-20 så ut til å være langt mindre og lettere enn de andre prøvene. Avviket for 2021-266 Richards bay Northern KZN 20 22/1-20 kan forklares da det her bare var en enkelt pellet som ble målt, og bare to som ble veid. For målingen av akse 1 finnes det da ikke et standardavvik, mens det for massen var et standardavvik på $15,0 \pm 0,2$ mg.

For 2021-272 Cola beach sedgefield WC 13/10-20 har tidligere resultater antydnet at pelletene fra denne prøven er mer avlange. Dette, i tillegg til en høy gjennomsnittsmasse med lite standardavvik, kan enten bety at pelletene herfra har en høyere tetthet enn pelletene fra andre prøver, eller de kan være tykkere. Siden det kun blir sett på aksestørrelse og masse er det vanskelig å si om det er store variasjoner i tykkelse i pelletene, men dette ville forklart avvikene i både masse og gjennomsnittsratio. 2021-272 Cola beach sedgefield WC 13/10-20 ble også innhentet forholdsvis langt unna de andre prøvene langs kysten av Sør-Afrika, og dette sammen med avvikene i gjennomsnittsratio og masse kan tyde på at det er en annen type pellet som ble samlet inn.

Som nevnt innledningsvis ble gjennomsnittlig akse 1 bestemt til $4,51 \pm 0,08$ mm og gjennomsnittlig akse 2 bestemt til $3,99 \pm 0,08$ mm for prøvene samlet inn i Norge. Fra verdiene ble det beregnet en gjennomsnittlig ratio mellom akse 1 og akse 2 for alle prøvene fra Norge på $1,13 \pm 0,01$ mm. Alle gjennomsnitt er for prøvene fra Norge basert på seks pellets.

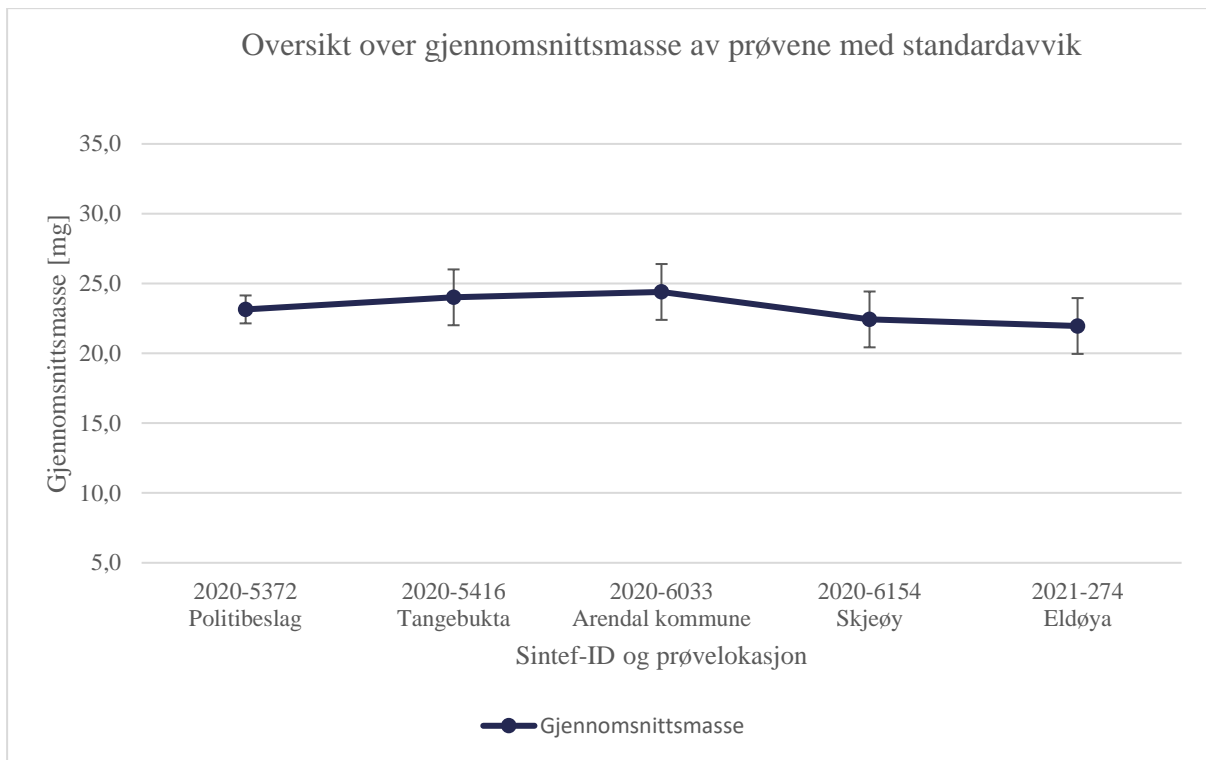
Gjennomsnittlig ratio for hver enkelt prøvelokasjon i Norge med standardavvik er illustrert i Figur 24. Standardavviket for ratioene vil også her inneholde noe usikkerhet da standardavviket fra kontrollmålingene ikke kan innarbeides i standardavviket for gjennomsnittsratioen.



Figur 26: Plott av gjennomsnittlig ratio med standardavvik for prøvene fra norskekysten

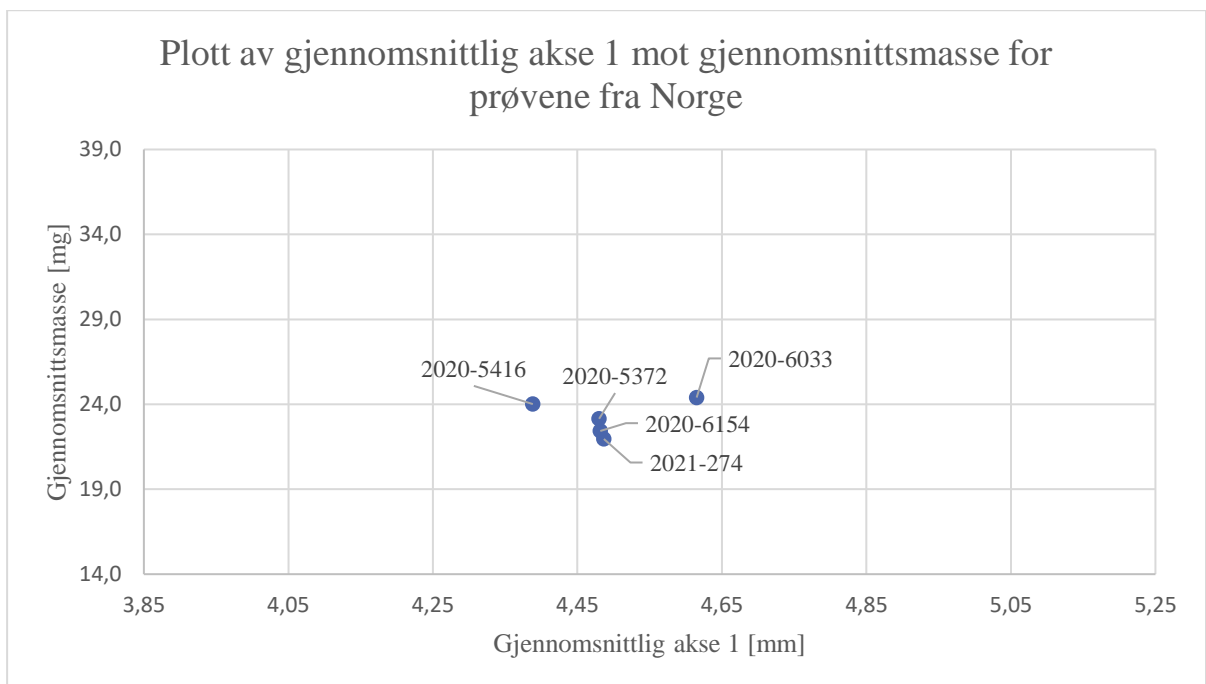
Figuren viser at gjennomsnittsratioene er forholdsvis like for de ulike prøvelokasjonene, med unntak av 2020-5416 Tangebukta. For denne er gjennomsnittlig ratio lavere og standardavviket er noe større enn for de andre prøvene. Gjennomsnittlig ratio for 2020-5416 Tangebukta ble bestemt til $1,05 \pm 0,04$ mm. Av gjennomsnittsratioen kommer det frem at pelletene herfra var mer runde i formen enn pellets fra de andre prøvelokasjonene. Standardavviket i figuren ser ut til å være større for 2020-5416 Tangebukta enn for de andre prøvelokasjonene, så her er det trolig både runde og litt mer avlange pellets som har inngått i gjennomsnittet. Denne variasjonen i pelletene innad i prøven kan potensielt forklares av variasjoner som har oppstått under produksjonen av pelletene. For å kunne si noe mer om dette ville det være nødvendig å måle et større utvalg pellets fra hver av prøvene.

Den gjennomsnittlige massen av pellets samlet inn i Norge var 23 ± 1 mg. Gjennomsnittsmassen og standardavvik for hver enkelt prøvelokasjon i Norge er vist i diagrammet i Figur 27. I likhet med gjennomsnittlig ratio er også de gjennomsnittlige massene for prøvene fra Norge veldig like, med få betydelige avvik. 2021-6033 Arendal kommune var den eneste prøven vek fra gjennomsnittet, men det kan antas å skyldes små variasjoner innad i prøven som kan komme av produksjonen.



Figur 27: Plott av gjennomsnittlig masse mot gjennomsnitt av akse 1 for prøvene fra Norge

For å se etter sammenheng mellom gjennomsnittsratioen og gjennomsnittsmassen ble gjennomsnittsmasse plottet mot gjennomsnittslengden på akse 1 for hver enkelt prøvelokasjon i Norge. Plottet kan ses i Figur 28 og prøvene i plottet er representert ved SINTEF-ID.

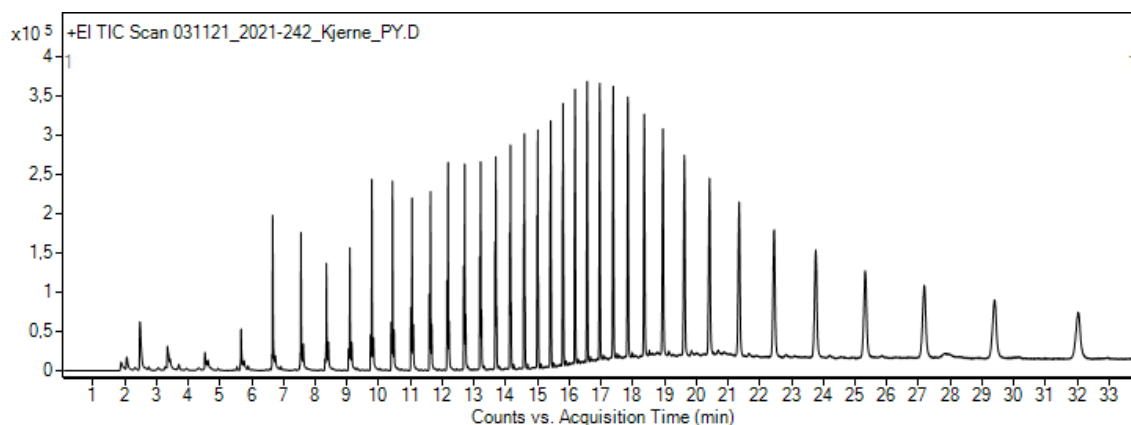


Figur 28: Plott av gjennomsnittlig masse mot gjennomsnitt av akse 1 for prøvene fra Norge

I figuren kommer det frem at det er en relativ tett samling av prøvene og dette tyder på at det er en sammenheng mellom massen og størrelsen. Her er det tre prøver som er like og to prøver som avviker litt. Prøvene som avviker var 2020-6033 Arendal kommune og 2021-5416 Tangenbukta. 2020-5416 Tangenbukta hadde en lavere gjennomsnittsratio enn de andre prøvene og et høyere standardavvik. Det høyere standardavviket skyldes trolig variasjon innad i prøven. Prøve 2020-6033 Arendal kommune avviker verken i gjennomsnittsratio eller masse, og det lille avviket som kom frem i denne figuren kan forklares med variasjoner innad i prøven. Variasjoner av slik grad kommer mest sannsynlig fra produksjonen eller påvirkning fra omgivelsene.

4.1.2 KJEMISK KARAKTERISERING AV PRØVENE

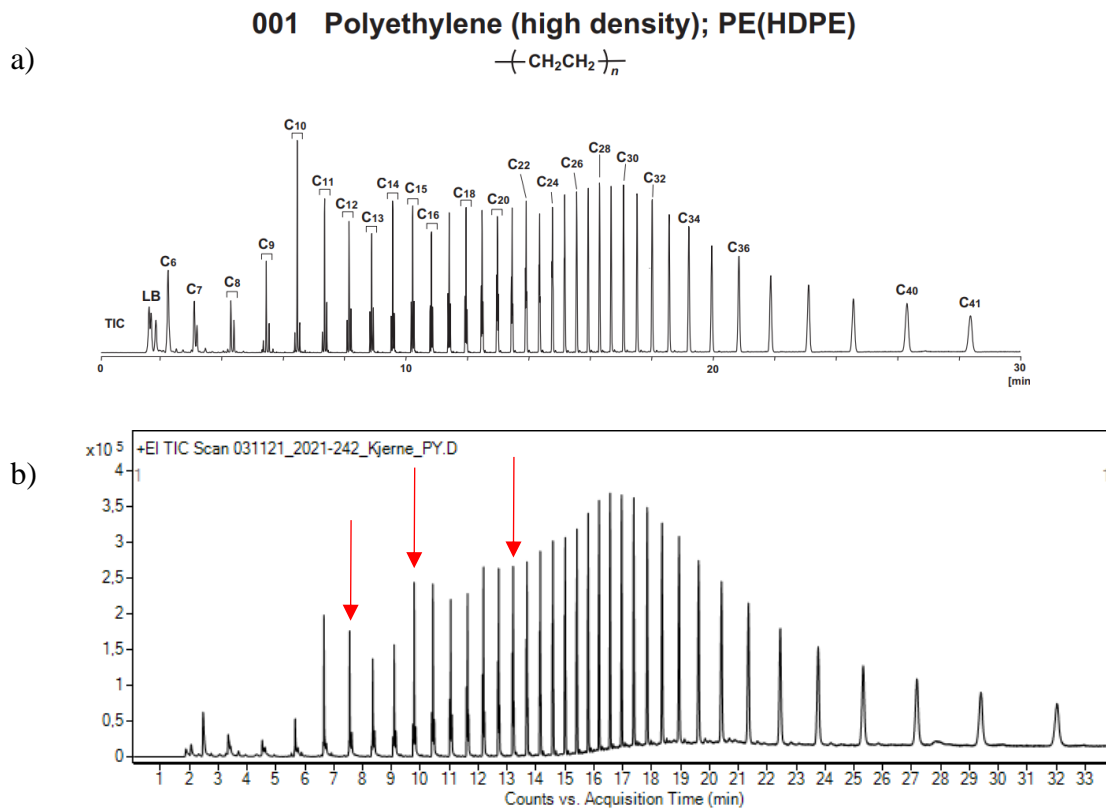
Det ble analysert prøver fra 27 prøvelokasjoner i Sør-Afrika og 6 i Norge, inkludert politibeslaget, med termisk desorpsjon og pyrolyse GC-MS. I kildesporingen ble det som nevnt kun benyttet analyse av kjerneprøver. For de lokasjonene hvor resultatet var uforventet, eller det hadde skjedd feil under analysen, ble det gjennomført en ny analyse av en annen pellet fra prøven dersom det var flere pellets tilgjengelige. 26 av de 28 analyserte pelletene fra Sør-Afrika hadde like pyrogrammer (se vedlegg 5). Figur 29 viser et representativt pyrogram for majoriteten av prøver fra Sør-Afrika.



Figur 29: Pyrogram for pellet 2021-242 Durban Coast-1

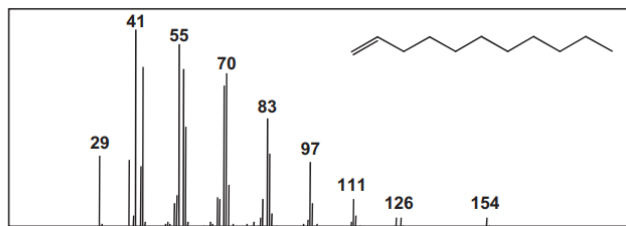
Ved sammenlikning av resultat-pyrogrammene med standard-pyrogrammer i en database ble pyrogrammene vurdert å tilhøre polymertypen PE [67]. Selve strukturen av pyrogrammet passet godt overens med strukturen av standard-pyrogrammet. Sammenlikningen av standarden og resultatet er vist i Figur 30. Her viser Figur 30a standard-pyrogrammet for PE fra databasen, og Figur 30b viser resultatet etter Py-GC-MS. I tillegg til selve strukturen på pyrogrammet, ble

også massespektrene for enkelttopper brukt til å verifisere identiteten av polymeren. Massespektrene til topp C11, C14 og C20 (markert med røde piler i Figur 30b) ble sammenliknet med massespektrene til tilsvarende topper i resultat-pyrogrammet. Sammenlikningen av massespektrene er vist i Figur 31 til Figur 33.

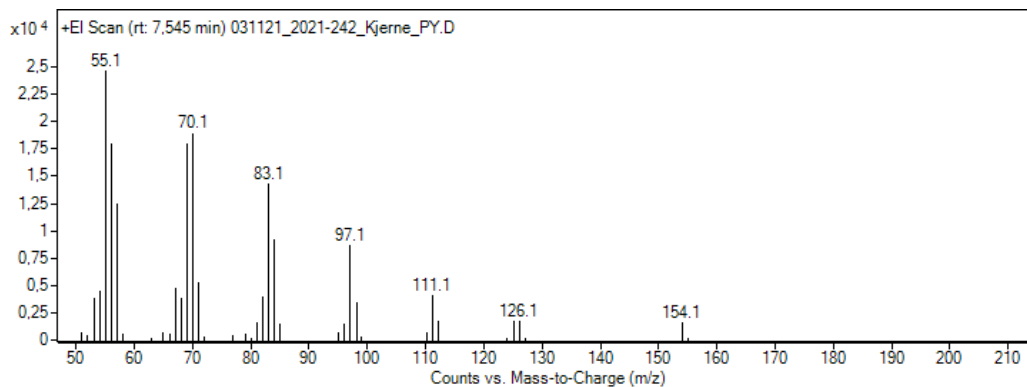


Figur 30: Sammenlikning av standard-pyrogram for PE med pyrogram fra 2021-242 Durban coast-1

a) **C11 : 1-undecene**

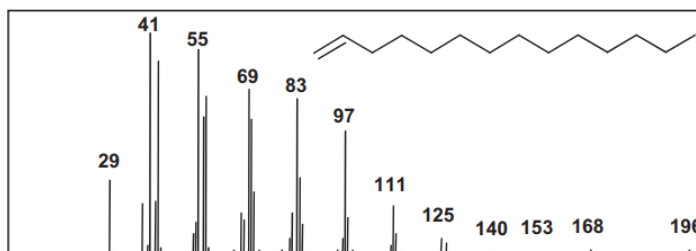


b)

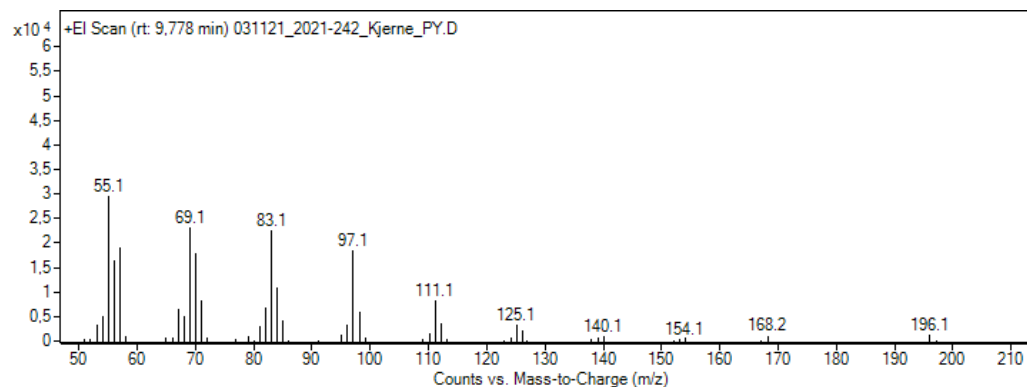


Figur 31: Sammenlikning av massespektre for topp C11 på standard-pyrogram med tilsvarende topp på resultat-pyrogrammet

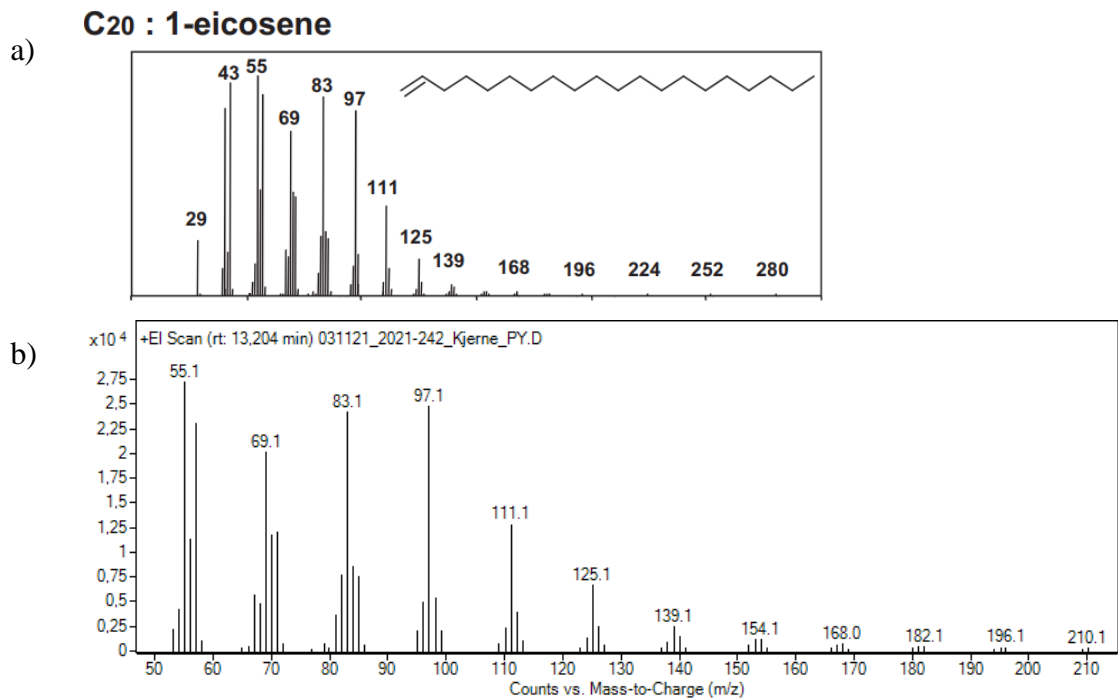
a) **C14 : 1-tetradecene**



b)



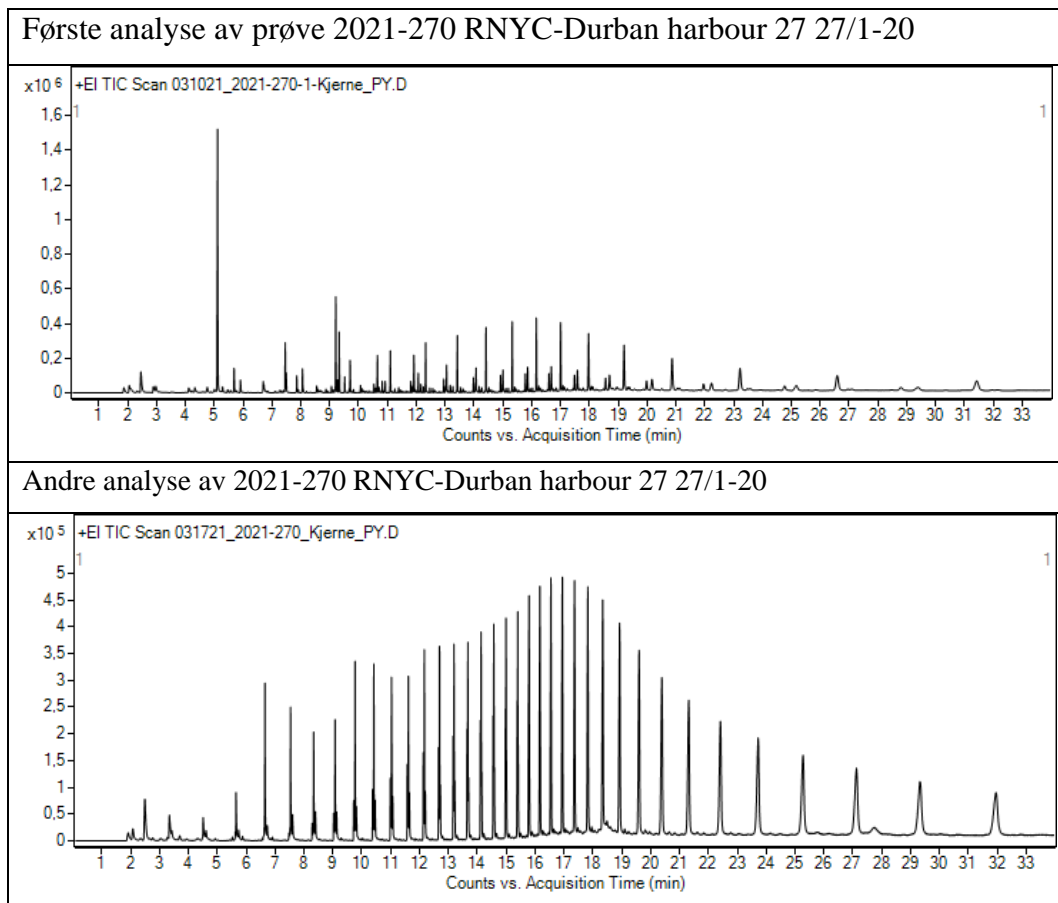
Figur 32: Sammenlikning av massespektre for topp C14 på standard-pyrogram med tilsvarende topp på resultat-pyrogrammet



Figur 33: Sammenlikning av topp C20 standard-pyrogram med tilsvarende topp på resultat-pyrogram

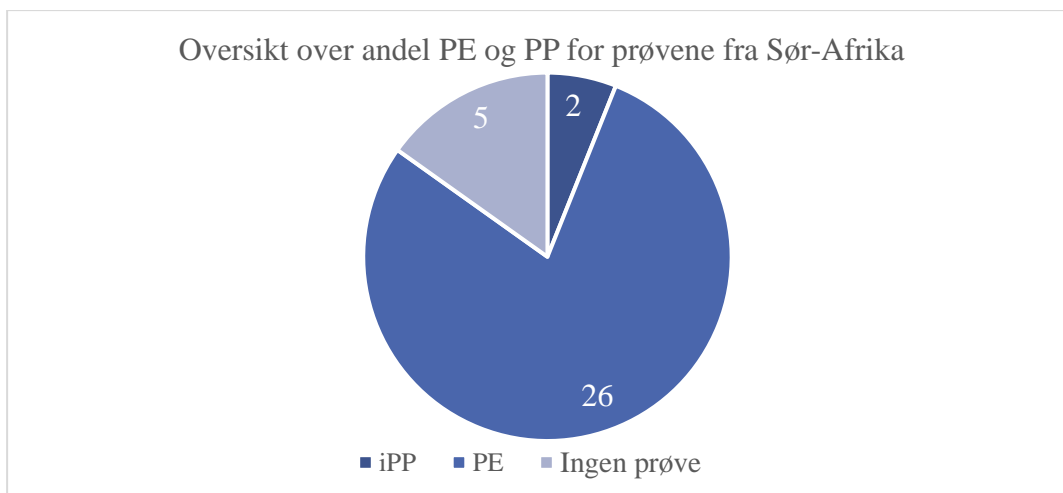
Ved sammenlikning av de standard massespektrene markert med a) i figurene med massespektrene til resultat-toppene, kan det observeres flere likheter. Ettersom den nedre deteksjonsgrensen i analysen ble satt ved 50 m/z, er det kun toppene over dette som kan sammenliknes. Dette fordi at alle avvik mellom eluerte stoffer og standard-pyrogrammene som kunne ha oppstått før 50 m/z ikke vil detekteres.

Initielle prøver fra 2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty 7/1-2020 og 2021-270 RNYC-Durban harbour 27 27/1-20 viste seg å ikke bestå av PE. Pyrogrammene fra disse prøvene indikerte at polymeren var PP. Av disse to prøvene som avvek, ble prøve i 2021-270 RNYC-Durban harbour 27 27/1-20 analysert igjen. Resultatet av første og andre analyse er vist i Figur 34.



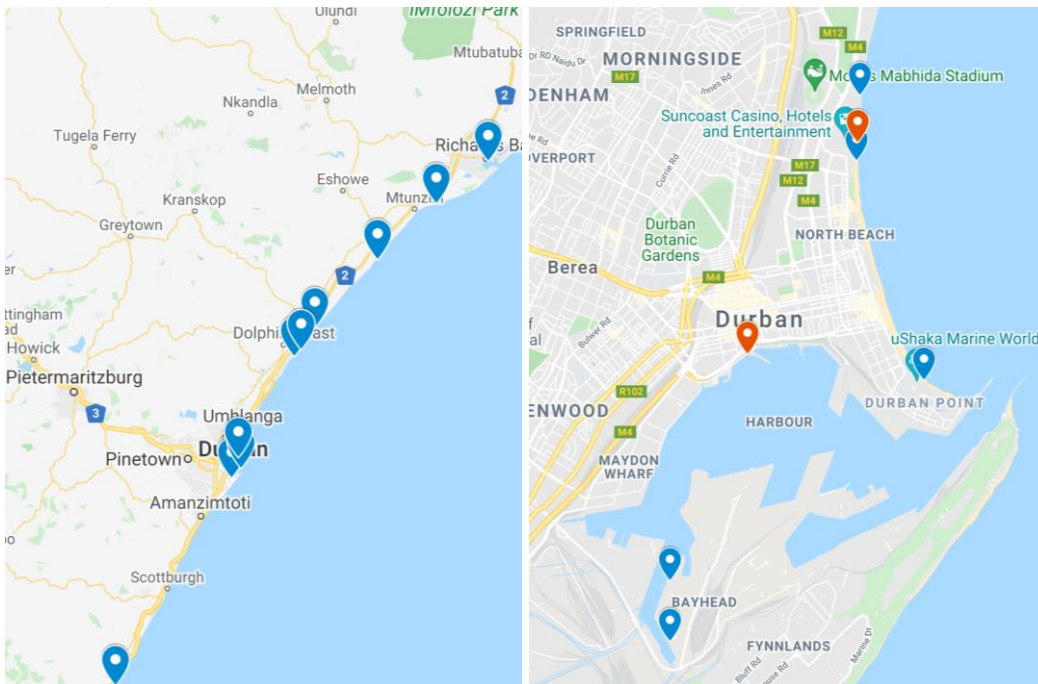
Figur 34: Sammenlikning av første og andre analyse av 2021-270 RNYC-Durban harbour 27 27/1-20

Av de 28 pelletene som ble analysert ble 26 identifisert som PE, og to som iPP. Fordelingen er fremstilt i sektordiagrammet i Figur 35. Disse resultatene inkluderer begge analysene av 2021-270 RNYC-Durban harbour 27 27/1-20, da resultatene av de to analysene var ulike. De fem prøvelokasjonene det ikke var tilgjengelige prøver for er oppgitt som «ingen prøve» i sektordiagrammet.



Figur 35: Andelen PE og PP i prøvene fra Sør-Afrika

Figur 36 illustrerer hvor prøvene ble hentet inn, samt hvor det ble funnet PE (blå pin) og PP (rød pin). Den fulle oversikten over prøvene og identifisert polymertype er fremstilt i Tabell 16 i vedlegg 5.

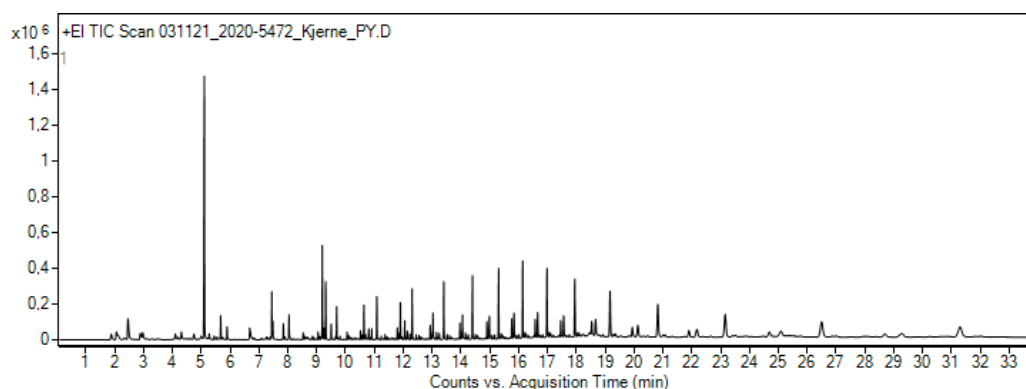


Figur 36: Oversikt over prøvelokasjoner med PE (blå pin), samt hvor det ble funnet PP (rød pin)

Prøven 2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty 7/1-2020 viste seg å inneholde pellets som besto av PP og avvek derfor fra majoriteten av de andre prøvelokasjonene som inneholdt PE. Som tidligere diskutert avvek også gjennomsnittsratioen til 2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty 7/1-2020 fra gjennomsnittsratioen til referanseprøver, med gjennomsnittlig akse 1 og 2 bestemt til henholdsvis $4,7 \pm 0,1$ mm og $3,6 \pm 0,3$ mm. Her ble det diskutert at siden gjennomsnittet ble bestemt fra bare tre pellets, og det var et relativt stort standardavvik var det sannsynlig variasjoner i form innad i prøven.

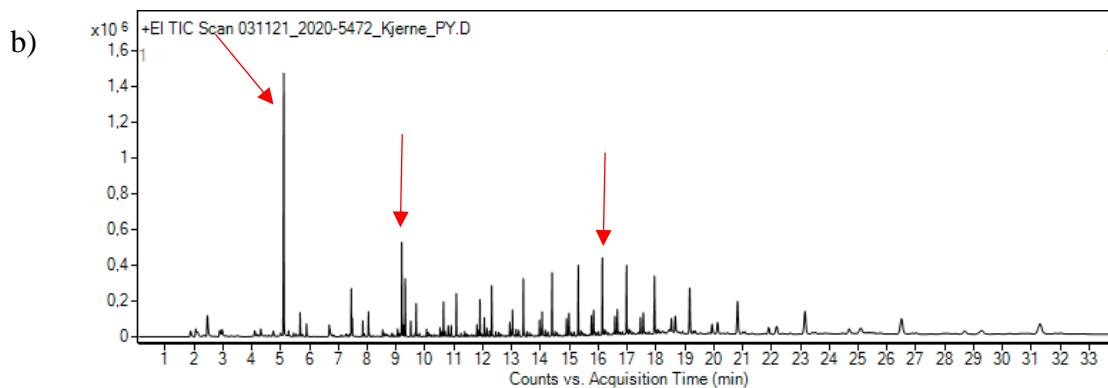
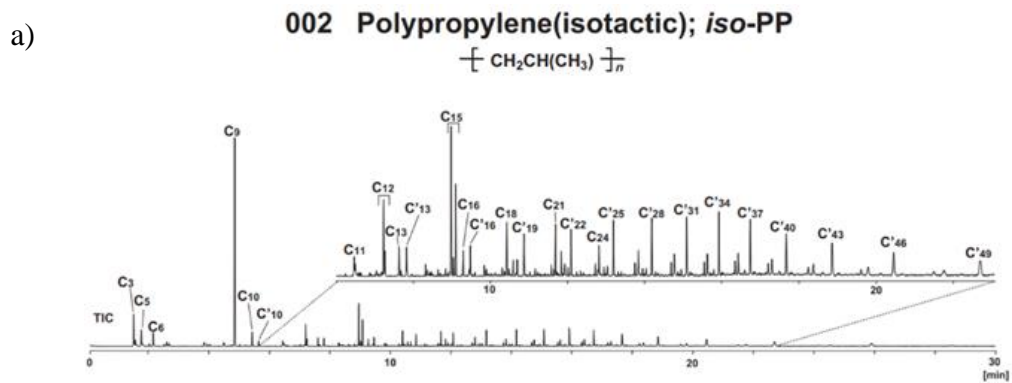
Prøve 2021-270 RNYC-Durban harbour 27 27/1-20, som inneholdt både PE og PP, viste ikke avvikende verdier for masse og akseratio. Til forskjell fra 2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty 7/1-2020 som bare inneholdt tre pellets, inneholdt 2021-270 RNYC-Durban harbour 27 27/1-20 et stort utvalg pellets. Ved utvelgelsen av pelletene som skulle analyseres ble det som nevnt lagt vekt på at pelletene skulle passe den kjente beskrivelsen av pelletene fra utslippet i Durban. Det at det ble identifisert en pellet som besto av PP innad i denne prøven illustrerer dermed hvor like pellets bestående av ulik type polymer kan være.

For prøvene fra Norge, var resultatet fra pyrolyse GC-MS likt for alle prøvene. I Figur 37 er pyrogrammet for referanseprøven, 2020-5372 Politibeslag, fra utslippet utenfor Esbjerg. Pyrogrammene for prøvene som ble samlet inn langs norskekysten stemmer godt overens med referanseprøve, og er vist i Tabell 18 i vedlegg 5. Resultatene stemmer godt overens med forventningene basert på visuelle observasjoner av pelletene, samt gjennomsnittlig masse og ratio for prøvene. Alle pelletene som ble valgt ut til analysen var like referanseprøven. Siden samtlige av prøvene hadde like pyrogrammer vil pyrogrammet for 2020-5372 Politibeslag benyttes videre for å representere resultatene.

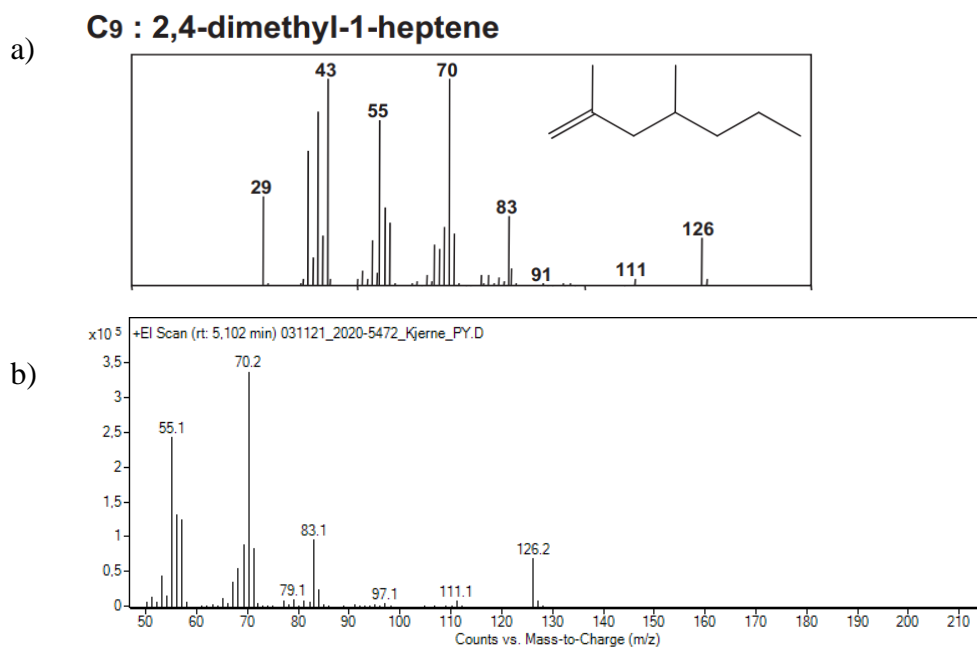


Figur 37: Pyrogram for 2020-5372 Politibeslag

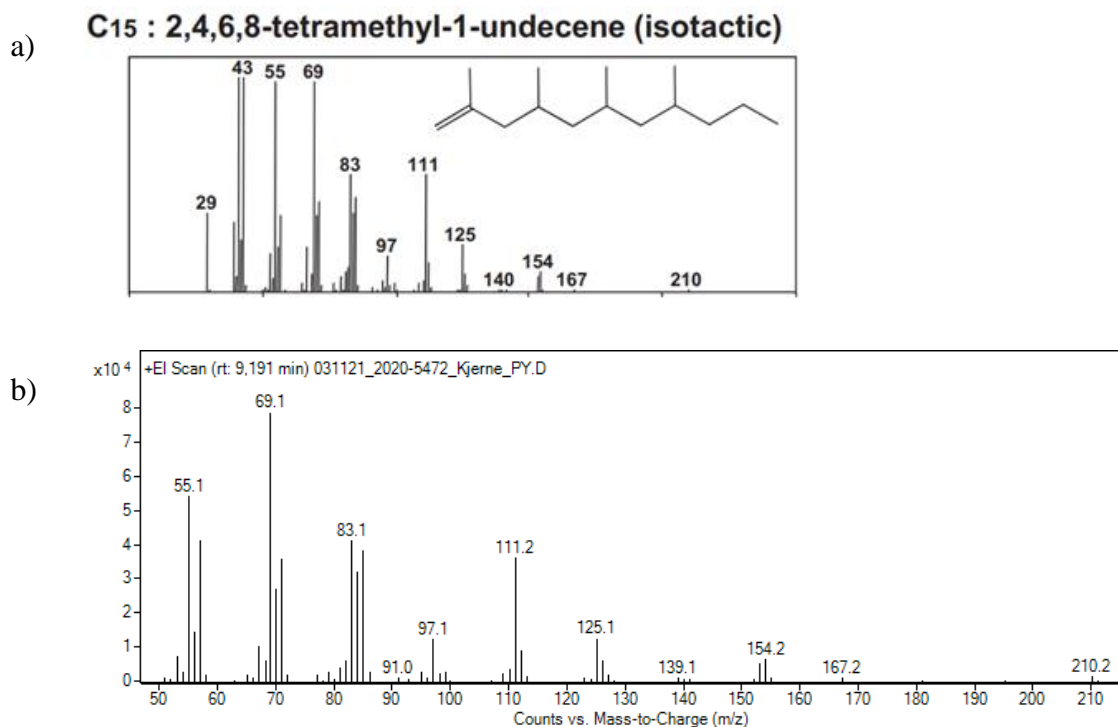
For å bestemme hvilken type polymer prøvene besto av ble resultatene fra pyrolyse GC-MS sammenliknet med standard-pyrogrammer fra databasen [67]. Den generelle formen på pyrogrammene fra analysen ble da vurdert til å stemme overens med standard-pyrogrammet for isotaktisk polypropylen. Sammenlikningen av de to pyrogrammene er vist i Figur 38, hvor figur a) viser standard-pyrogrammet for isotaktisk polypropylen og b) viser resultat-pyrogrammet for 2020-5372 Politibeslag. Med utgangspunkt i dette ble massespekteret for tre av toppene i resultat-pyrogrammet til 2020-5372 Politibeslag sammenlignet med tilsvarende topp i standard-pyrogrammet. Topp C9, C15 og C34 ble analysert og er markert med rød pil i resultat-pyrogrammet i Figur 38b. Sammenlikning av massespektre for topp C9, C15 og C34 med tilsvarende topper kan ses i, henholdsvis Figur 39, Figur 40 og Figur 41.



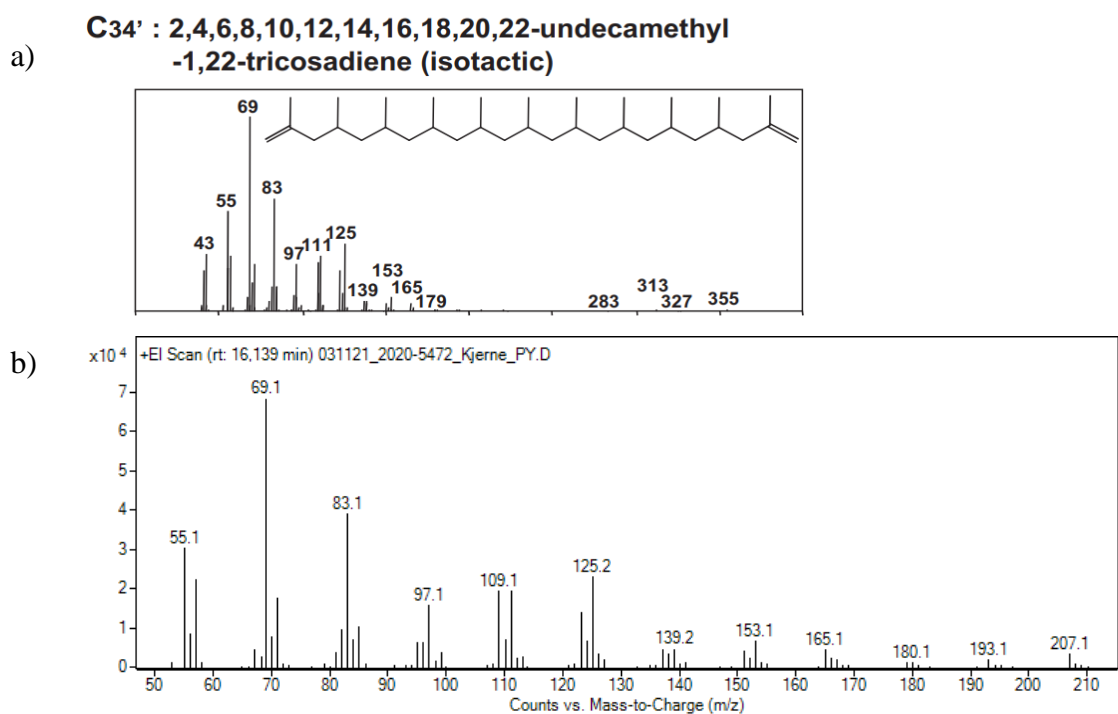
Figur 38: Sammenlikning av standard-pyrogram (a) og resultat-pyrogram (b) for prøve 2020-5372 Politibeslag



Figur 39: Sammenlikning av massespekter for topp C9 på standard-pyrogram med tilsvarende topp på resultat-pyrogram



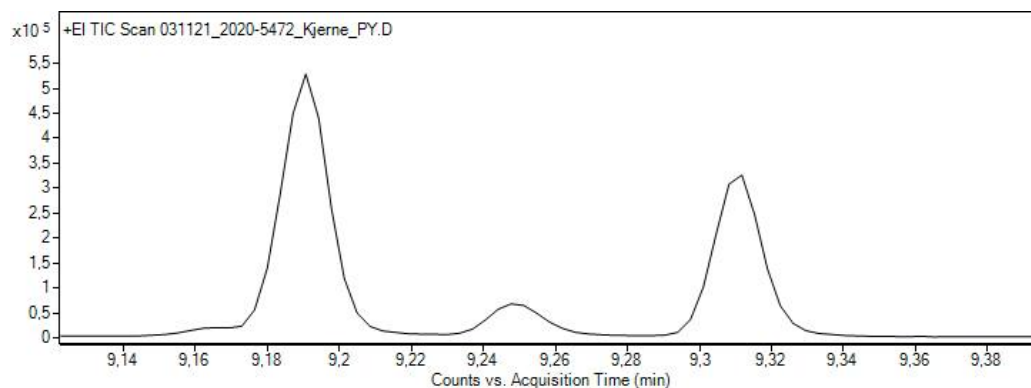
Figur 40: Sammenlikning av massespekter for topp C15 på standard-pyrogram med tilsvarende topp på resultat-pyrogram



Figur 41: Sammenlikning av massespekter for topp C34 på standard-pyrogram med tilsvarende topp på resultat-pyrogram

I tillegg til å bestemme hvilken polymertype prøvene besto av, ble det bestemt hvilken isomer av PP som var til stede. Ved sammenlikning av relative ratioer mellom iso-, meso og

heterotaktisk 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene, som ses i Figur 42, samt meso- og rasemisk 2,4,6-trimethyl-1-nonene i Figur 43, ble det vurdert at prøvene besto av isotaktisk PP. Tabell 1 viser relative areal for iso-, hetero- og syndiotaktisk 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene for prøve 2021-5372 Politibeslag. Tabell 2 viser areal og ratio for meso- og rasemisk form av 2,4,6-trimethyl-1-nonene.

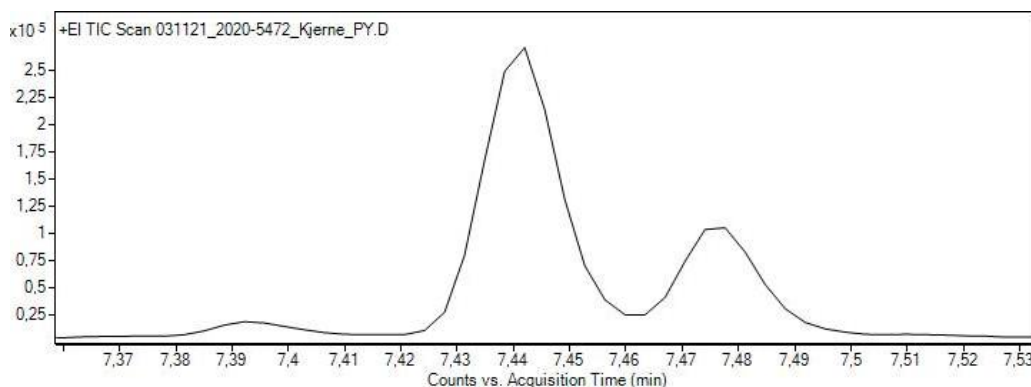


Figur 42: Triplett med isotaktisk, heterotaktisk og syndiotaktisk 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene for 2021-5273 Politibeslag

Tabell 1: Areal og ratio for isotaktisk, heterotaktisk og syndiotaktisk 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene

Topp	Areal
Isotaktisk 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	526031
Heterotaktisk 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	79187
Syndiotaktisk 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	320319
Ratio syndiotaktisk/isotaksisk	0,6
Ratio heterotaktisk/isotaktisk	0,2

Fra Tabell 1 kan det sees at størrelsesordenen på arealet for de ulike formene av 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene er isotaktisk > syndiotaktisk > heterotaktisk. Dette tyder på isotaktisk polypropylen [41].



Figur 43: Dublett med meso og rasemisk form av 2,4,6-trimethyl-1-nonene for 2021-5372 Politibeslag

Tabell 2: Areal og ratio for meso- og rasemisk form av 2,4,6-trimethyl-1-nonene

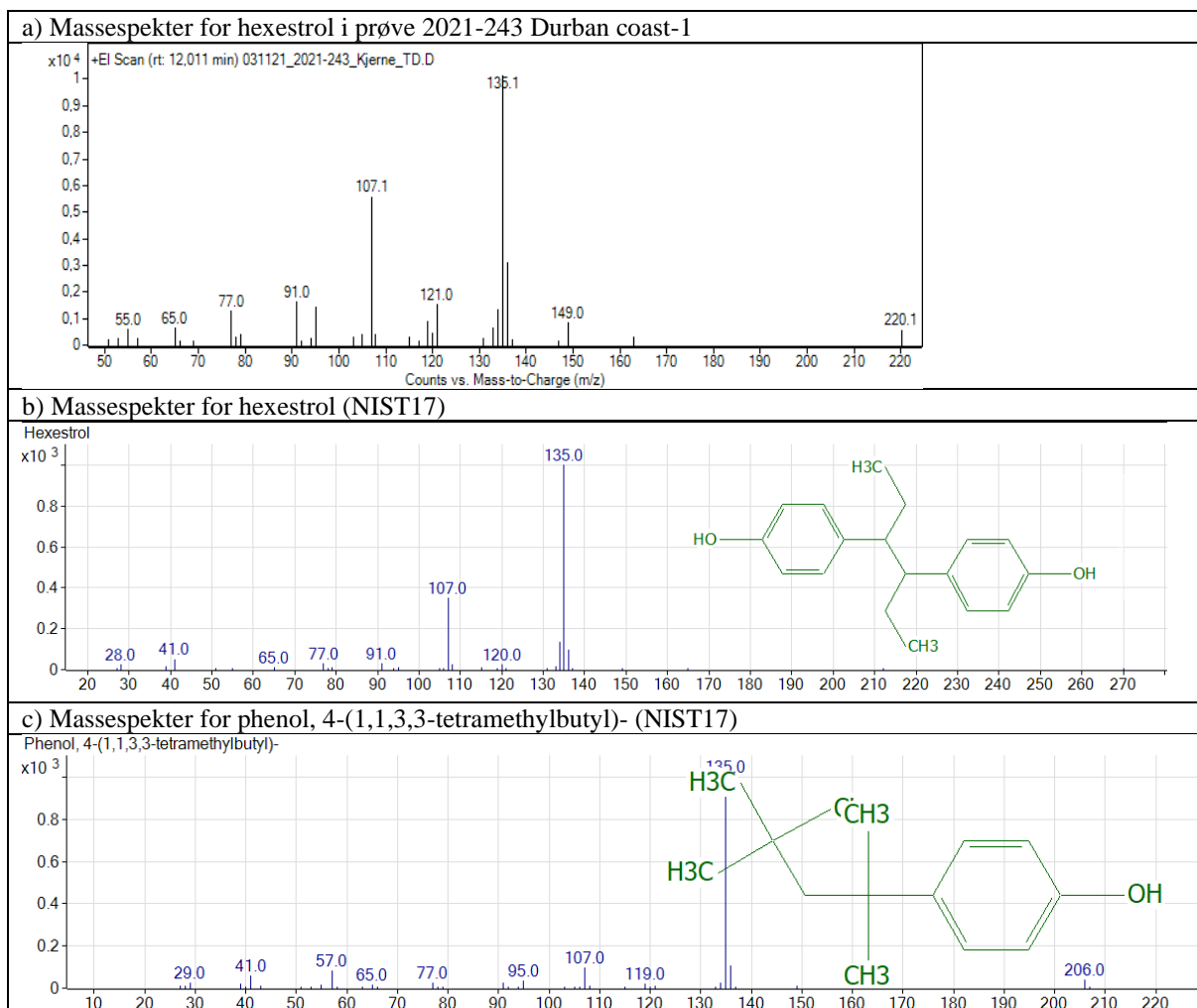
Topp	Areal
Meso 2,4,6-trimethyl-1-nonene	274494
Rasemisk 2,4,6-trimethyl-1-nonene	118359
Ratio meso/rasemisk:	2,3

Fra Figur 43 og Tabell 2 kan det sees at arealet for meso 2,4,6-trimethyl-1-nonene er betraktelig større enn det for rasemisk 2,4,6-trimethyl-1-nonene. Dette bekrefter antakelsen om isotaktisk polypropylen. Resultatet for denne undersøkelsen var likt for alle PP-resultatene, inkludert de to fra Sør-Afrika hvor samme metode ble benyttet for å bestemme type isomer. Oversikt over arealene for de ulike toppene finnes i vedlegg 2. Da isotaktisk polypropylen er den eneste isomeren av polypropylen som benyttes kommersielt var dette å forvente [13].

4.1.3 BRUK AV TILSATTE KJEMIKALIER FOR VIDERE KARAKTERISERING AV PELLETS

For å danne antakelser om hvilke pellets som stammer fra samme utslipp, ble det kjemiske innholdet analysert. På denne måten kan pellets som inneholder de samme tilsetningsstoffene, og viser like verdier i forhold til akseratioer og vekt, spores til samme kilde. En usikkerhet ved denne strategien er feilidentifikasjoner i systemet. Når en database benyttes er det en risiko for feilidentifisering, da flere av tilsetningsstoffene har massespekter som har flere overlappende topper med urelevante forbindelser. Eksempler på forbindelser som kan ha blitt feilidentifisert er hexestrol, 3-chloropropionic acid, heptadecyl ester og dodecyl acrylate.

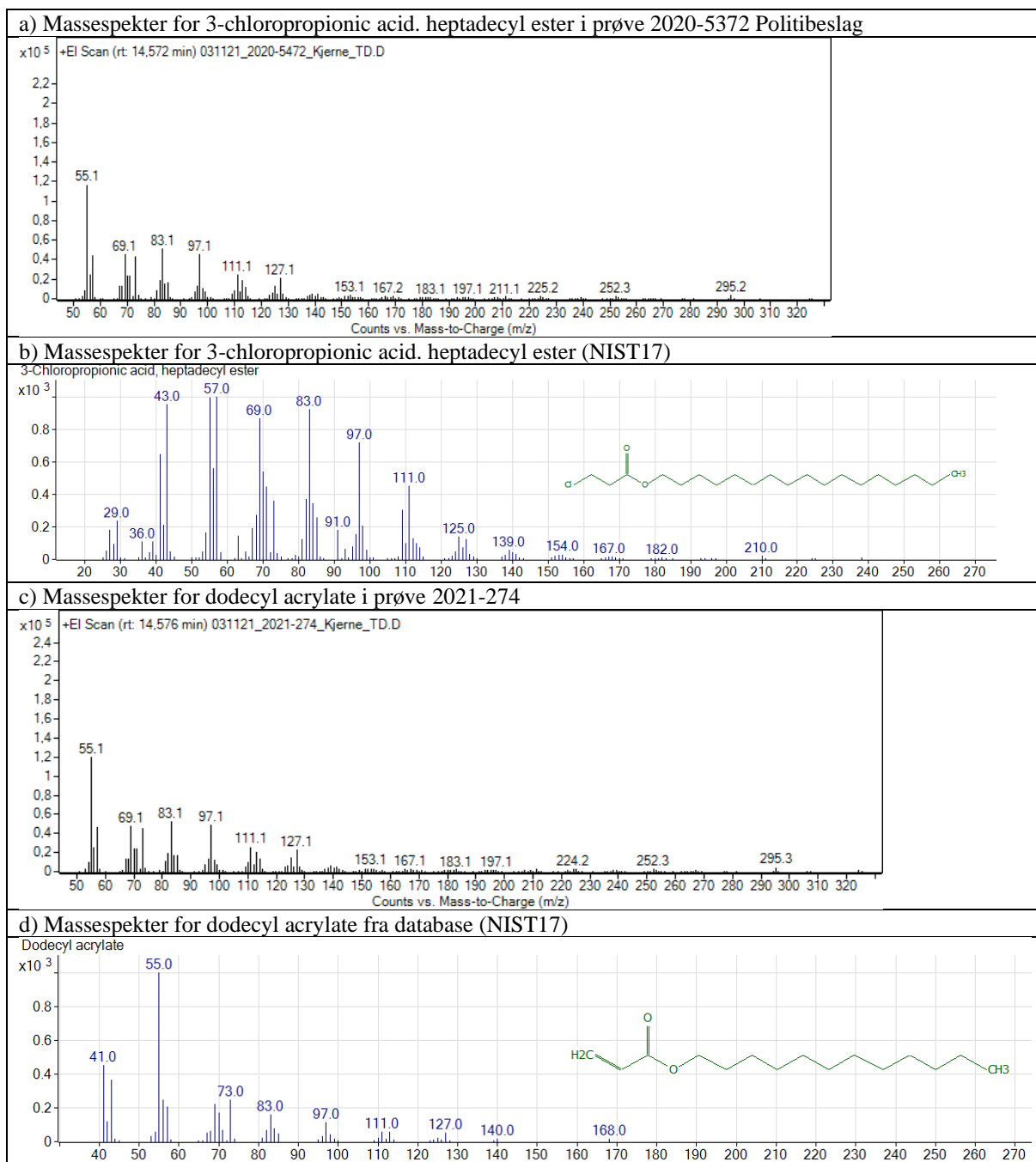
Hexestrol ble detektert i ni av prøvene fra Sør-Afrika. Dette stoffet er kunstig østrogen, og er ikke et typisk tilsetningsstoff i plast [79]. Mer sannsynlig er det at stoffet kan ha blitt feilidentifisert. Figur 44a viser massespekteret for hexestrol i prøve 2021-243 Durban coast-3. Figur 44b viser standard-massespekteret for hexestrol fra NIST17 databasen, og c) viser massespekteret for phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-.



Figur 44: Sammenlikning av massespektrere for hexestrol og phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-

Som tidligere nevnt ble massegrensene for scanområdet under analysen satt til 50-650 m/z. Fra Figur 44b) og c) kan det sees at toppene som skiller hexestrol fra phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-, ligger under denne grensen. Begge massespektrene har topper på 65, 77, 107 og 135 m/z, hvilket betyr at selv et lite avvik vil kunne føre til feilidentifisering.

Stoffene 3-chloropropionic acid, heptadecyl ester og dodecyl acrylate ble begge detektert i prøver fra Norge. Ved nærmere undersøkelser av massespektrene for disse stoffene, er det plausibelt at dette egentlig er samme stoff. Det vil si at det er mulig at det ene stoffet har blitt feilidentifisert som det andre. Figur 45 viser sammenlikningen av massespektrene i prøvene med massespektrene for 3-chloropropionic acid, heptadecyl ester i Figur 45b), og dodecyl acrylate i Figur 45d).



Figur 45: Sammenlikning av massespektre for 3-chloropropionic acid. Heptadecyl og dodecyl acrylate

Både dodecyl acrylate og 3-chloropropionic acid, heptadecyl ester hadde retensjonstid på 14,6 minutter. Begge stoffene er estere med lange karbonkjeder, og kan derfor være tilsatt polymeren som myknere [80]. Den enkle strukturen betyr også at det kan være nedbrytnings-produkter av polymeren.

Det ble detektert totalt åtte relevante stoffer i prøvene fra Sør-Afrika og Norge. Hexestrol ble bare detektert i prøver fra Sør-Afrika, og dodecyl acrylate og 3-chloropropionic acid ble kun detektert i prøver fra Norge. Det ble kun tatt utgangspunkt i stoffer som går igjen i flere av prøvene. Ettersom deteksjonene ikke var 100% sikre ble stoffene bare tentativt identifisert.

En oversikt over kromatogrammene til alle prøvene fra Sør-Afrika er vist i Tabell 20 i vedlegg 5. I oversikten er prøvene som ved pyrolyse-GC-MS ble identifisert som iPP utelukket. Derfor er den første analysen av 2021-270 RNYC-Durban harbour 27 27/1-20, samt resultatet av 2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty 7/1-2020 ikke å finne i tabellen. Pelletene fra utslippet i Durban besto av PE, og disse prøvene kan ikke ha stammet fra dette utslippet. Alle steder hvor 2021-270 er oppført er det den andre analysen, hvor resultatet var PE, som er presentert.

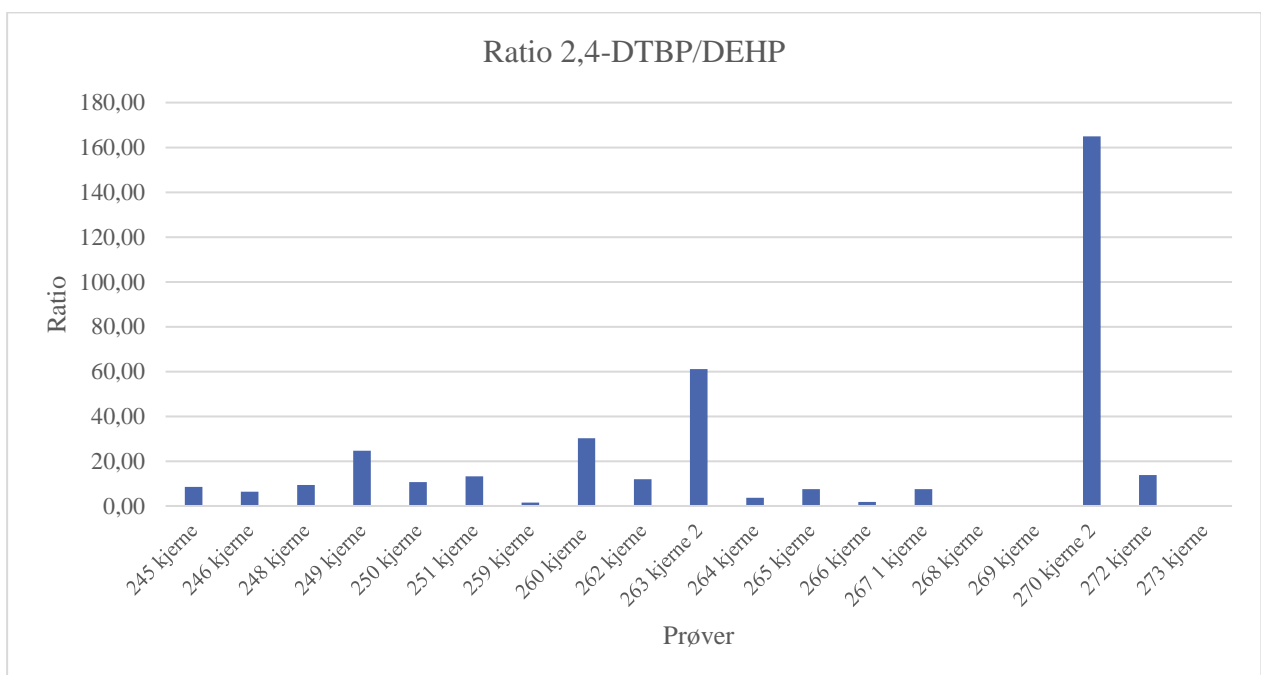
Stoffet 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester går igjen i 19 av prøvene fra Sør-Afrika, med en matchprosent mellom 86% og 95%. Dette stoffet er også kjent som DEHP og er en vanlig mykner i plast [81]. En lik ester med opphav i samme karboksylsyre som DEHP er diethyl phtalate. Denne esteren ble også tentativt identifisert i prøvene, og benyttes som mykner i plast [82]. 2,4 di-tert-butylphenol (2,4 DTBP) ble også tentativt identifisert i 14 av prøvene. Dette stoffet benyttes som antioksidant, og hadde en matchprosent mellom 89% og 99%. Som nevnt ble også stoffet hexestrol feilaktig detektert i flere av prøvene. Det alternative kjemikaliet –phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-, er en vanlig UV-stabilisator i ulike polymerer [76]. Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phosphite (3:1) er også detektert i flere prøver. Dette stoffet er også kjent som antioksidant 168, eller Irgafos 168® [83, 84]. Dette er en vanlig sekundær antioksidant [84].

Et annet stoff som går igjen i prøvene fra Sør-Afrika er 1,4 butanediol. Denne alkoholen brukes ofte som et løsemiddel under plastproduksjonen, hvilket kan være årsaken til at den er detektert her [85]. En annen mulig årsak er at det kan være et nedbrytningsprodukt under analysen [11]. Selv om stoffet ble detektert i 9 prøver, ble det observert at den ble detektert ved flere ulike retensjonstider. Dette kan skyldes feilregistreringer i systemet.

Tabell 3: Oversikt over relevante stoffer som ble tentativt identifisert ved termisk desorpsjon, bruksområder og hvilke prøver de ble funnet i for pelletene fra Sør-Afrika

Kjemikalie	Foreslått bruksområde	Funnet i kjerneprøver (matchprosent)
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (DEHP)	Mykner [81]	2021-244 (93%) 2021-245 (88%) 2021-246 (86%) 2021-248 (87%) 2021-250 (91%) 2021-251 (92%) 2021-258 (90%) 2021-261 (86%) 2021-263 (90%) 2021-264 (92%) 2021-265 (92%) 2021-266 (91%) 2021-267 (91%) 2021-268 (94%) 2021-269 (90%) 2021-270 (87%) 2021-271 (90%) 2021-272 (93%) 2021-273 (95%)
Diethyl phthalate	Mykner [82]	2021-244 (91%) 2021-266 (87%)
1,4 Butanediol	Løsemiddel Evt. nedbrytningsprodukt [11, 85]	2021-246 (89%) 2021-250 (89%) 2021-251 (88%) 2021-262 (85%) 2021-270 (90%)
2,4 di-tert-butylphenol (2,4-DTBP)	Antioksidant [86]	2021-245 (95%) 2021-246 (94%) 2021-248 (96%) 2021-249 (94%) 2021-250 (97%) 2021-251 (98%) 2021-260 (97%) 2021-262 (90%) 2021-263 (94%) 2021-264 (94%) 2021-265 (98%) 2021-266 (89%) 2021-267 (96%) 2021-272 (98%)
Hexestrol, alternativt phenol, 4-(1, 1, 3, 3-tetramethylbutyl)-)	UV-stabilisator [76]	2021-242 (88%) 2021-243 (90%) 2021-263 (88%) 2021-268 (87%) 2021-269 (90%) 2021-271 (89%)
Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phosphite (3:1) (Antioksidant 168)	Antioksidant [83, 84]	2021-246 (86%) 2021-249 (86%)

I tillegg til variasjoner i hvilke stoffer som ble detektert i prøvene, var det også varierende mengde av de ulike stoffene i prøvene. Denne variasjonen i mengde av et stoff kan skyldes at mengden stoff i prøvene i utgangspunktet var ulik, eller at stoffene har lekket ut i miljøet over tid. En annen forklaring kan være feilregistrering i systemet, hvilket kan forekomme dersom arealet til toppen i pyrogrammet er blitt registrert som større enn det faktisk er. Dette kan skje dersom det blir et overlapp mellom nærliggende topper. En metode som benyttes for å undersøke sammenhengen mellom ulike prøver er å sammenlikne ratio mellom detekterte stoffer. Dette er gjort for å vise ratioen mellom 2,4-DTBP og DEHP i kjerneprøvene fra Sør-Afrika som vist i Figur 46.



Figur 46: Oversikt over ratio av relativ mengde 2,4-DTBP og DEHP i prøver fra Sør-Afrika

Fra figuren kan det sees at det i den andre analysen av 2021-270 RNYC-Durban harbour 27/1-20 og 2021-263 Amatikhulu-Northern KZN 18/1-20 er betraktelig større mengder 2,4-DTBP enn DEHP. Samtidig kan det sees at ingen av prøvene som benyttes som referanseprøver for utslippet i Durban, 2021-242 Durban coast -1 Jan-Mar 2018 og 2021-243 Durban coast - Jan-Mar 2018, er til stede i oversikten, da ingen av dem inneholdt 2,4-DTBP. Dette tyder på at prøvene som er å finne i figuren ikke stammer fra utslippet i Durban.

I figuren kom det frem at det var flere prøver som gruppevis hadde like ratioer. Ratioen var relativt lik for 2021-249 Bayhead Durban harbour 7/23/10-19 og 2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa 7/1-20. Fra Figur 46 kan det også sees at 2021-245 RYNC Durban harbour 215/10-19, 2021-246 RYNC Durban harbour 3.1 16/10-19, 2021-248 RNYC Durban harbour

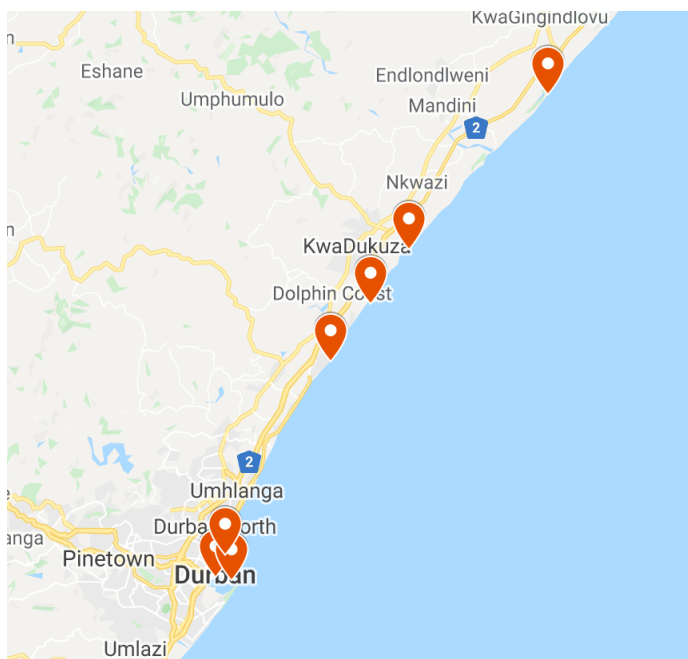
3.3 16/10-19, 2021-250 Bluff yacht club 9.2 24/10-19, 2021-251 Bluff yacht club 9.2 24/10-19, 2021-262 Balito 17 21/1-20 og 2021-272 Cola beach sedgefield WC13/10-20 hadde relativt like ratioer av 2,4-DTBP og DEHP. Ratioen mellom disse stoffene kan antyde hvilke prøver som kan stamme fra samme utslipp, men vil ikke gi et konklusivt svar, da det ikke gir innblikk i innholdet av andre tilsetningsstoffer.

For å lettere kunne gjøre antakelser om hvilke av de analyserte pelletene som stammer fra de samme utslippene, ble det satt opp en kryssningstabell med oversikt over hvilke kjemikalier som ble tentativt identifisert i hvilke prøver. Dette er fremstilt i Tabell 4. I denne oversikten er prøver med relevante mengder av stoffet markert med grønn rute, mens prøvene med ingen – eller neglisjerbare mengder er markert med en strek i ruten. Oversikt over alle mengder finnes i Tabell 12 i vedlegg 2.

Tabell 4: Sammenlikningsskjema for innhold av tilsetningsstoffer i prøvene fra Sør-Afrika

SINTEF-ID og prøvelokasjon	2,4-DTBP	Diethyl Phthalate	Hexestrol	DEHP	Antioksidant 168
2021-242 Durban coast -1 Jan-Mar 2018					
2021-243 Durban coast -3 Jan-Mar 2018					
2021-244 RYNC Durban harbour 2 14/10-19					
2021-245 RYNC Durban harbour 2 15/10-19					
2021-246 RYNC Durban harbour 3.1 16/10-19					
2021-247 RNYC Durban harbour 3.2 16/10-19					
2021-248 RNYC Durban harbour 3.3 16/10-19					
2021-249 Bayhead Durban harbour 7 23/10-19					
2021-250 Bluff yacht club 9.2 24/10-19					
2021-251 Bluff yacht club 9.2 24/10-19					
2021-253 Blythedale beach north KZN 13 27/11-19					
2021-258 Suncoast beach S2R1 16.1 Pretty 7/1-20					
2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa 7/1-20					
2021-261 Suncoast beach S2R2 16.2 Mandisa 7/1-20					
2021-262 Balito 17 21/1-20					
2021-263 Amatikhulu-Northern KZN 18 21/1-20					
2021-264 Amatikhulu-Northern KZN 33 6/8-20					
2021-265 Port Dunford Northern KZN 19 22/1-20					
2021-266 Richards bay Norghern KZN 20 22/1-19					
2021-267 Umzumbe Hibberdene Southern KZN 21 24/1-20					
2021-268 Ushaka/vetches-Durban 25 27/1-20					
2021-269 Bike and bean Durban 26 27/1-20					
2021-270 RNYC- Durban harbour 27 27/1-20					
2021-271 Balito- Northern KZN 28 5/8-20					
2021-272 Cola beach sedgefield WC 13/10-20					
2021-273 Tinley manor- Northern KZN 30 5/8-20					

Med utgangspunkt i at prøve 2021-242 Durban coast-1 og 2021-243 Durban coast-3 brukes som referanseprøver fra utslippet i Durban, kan disse brukes for å finne andre pellets fra dette utslippet. Ved å sammenlikne de detekterte tilsetningsstoffene i pellets kan det gjøres antakelser om hvilke av de analyserte pelletene som er fra samme kilde. Fra Tabell 4 kan det sees at 2021-244 RYNC Durban harbour 2 14/10-19, 2021-253 Blythedale beach north KZN 13 27/11-19, 2021-263 Amatikhulu-Northern KZN 18 21/1-20, 2021-268 Ushaka/vetches-Durban 25, 27/1-20, 2021-269 Bike and bean Durban 26 27/1-20, 2021-271 Balito- Northern KZN 28 5/8-20 og 2021-273 Tinley manor- Northern KZN 30 5/8-20 inneholder samme tilsetningsstoffer, og har ingen eller neglisjerbare mengder av andre stoffer. Ingen av disse prøvene hadde merkbare avvik hverken i masse- eller aksemålingene. Det kan derfor antas at disse prøvene stammer fra det samme utslippet. Prøvene ble samlet inn mellom oktober 2019 og august 2020, altså to til tre år etter utslippet i Durban. Figur 47 viser hvor de aktuelle prøvene ble samlet inn.



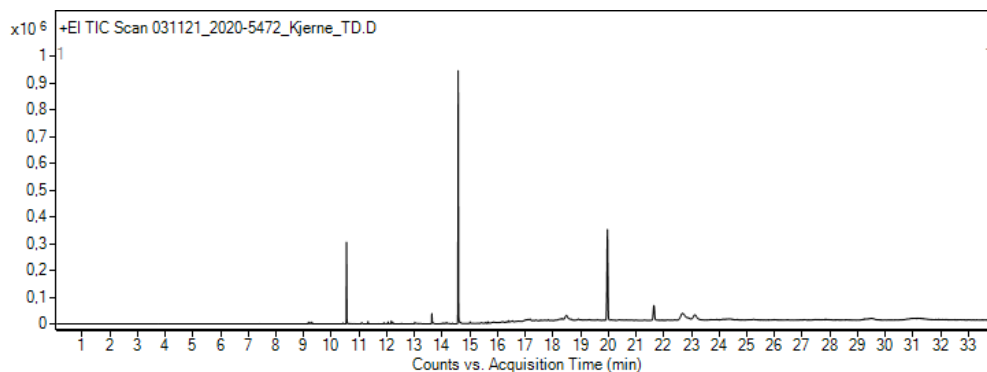
Figur 47: Oversiktsbilde av innsamlingssted for prøver som antas å tilhøre utslippet i Durban

Fra Tabell 4 kommer det frem at flere andre prøver har likt innhold. Prøve 2021-246 RYNC Durban harbour 3.1 16/10-19, 2021-248 RNYC Durban harbour 3.3 16/10-19, 2021-250 Bluff yacht club 9.2 24/10-19, 2021-251 Bluff yacht club 9.2 24/10-19, 2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa 7/1-20, og 2021-267 Umzumbe Hibberdene Southern KZN 21 24/1-20, viser også likheter. Samtlige av disse prøvene inneholder stoffene som til nå har blitt diskutert, med unntak av hexestrol. Dette tyder på at disse prøvene stammer fra et annet utslipp enn det i Durban, da de ikke viser likheter til referanseprøvene. I tillegg kan det observeres et mønster for prøvene 2021-249 Bayhead Durban harbour 7 23/10-19, 2021-262 Balito 17 21/1-20 og

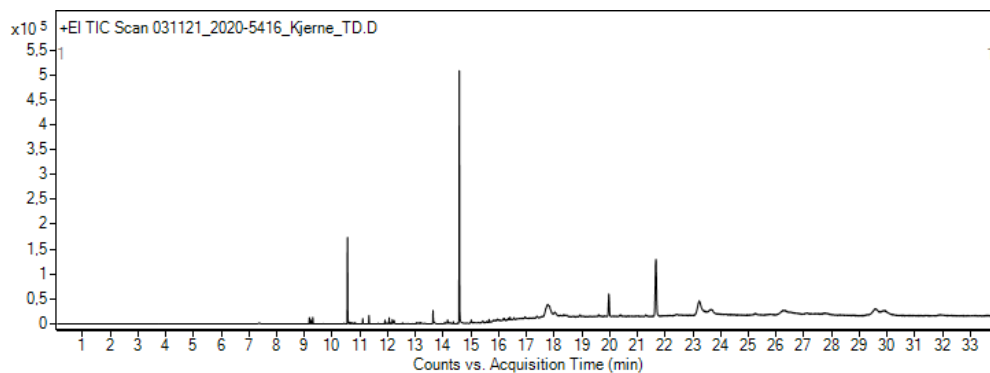
2021-272 Cola beach sedgefield WC 13/10-20. Resultatene for 2021-272 Cola beach sedgefield WC 13/10-20 ved masse- og aksemålingene var i midlertidig svært avvikende, hvilket tyder på at den ikke tilhører samme utslipp som de andre to prøvene. Dette viser at samme innhold av stoffer ikke nødvendigvis er nok til å konkludere med at en prøve stammer fra et gitt utslipp.

Oppsummert kan det antas at de analyserte prøvene stammer fra minst fire ulike utslipp, da det kun kunne observeres sammenhenger for tre. Disse sammenhengene sees imidlertid bare ut fra utvalgte tilsetningsstoffer i pelletene, og det ligger derfor en viss usikkerhet i dette. For å kunne gjøre sikrere antakelser burde flere pellets fra hver prøvelokasjon analyseres, og eventuelle sammenhenger med andre tilsetningsstoffer undersøkes nærmere.

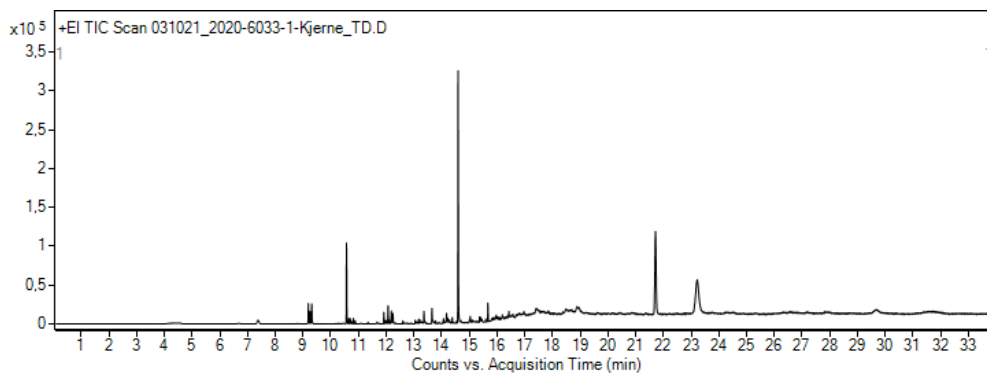
For prøvene fra Norge viste det seg at kromatogrammene fra termisk desorpsjon var like for alle prøvene. Disse er vist i Figur 48-Figur 53.



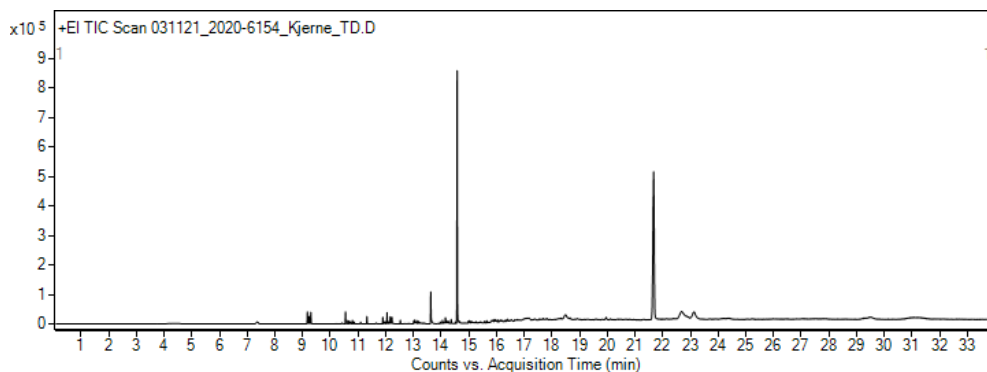
Figur 48: Kromatogram fra termisk desorpsjon av kjerneprøve fra 2020-5372 Politibeslag



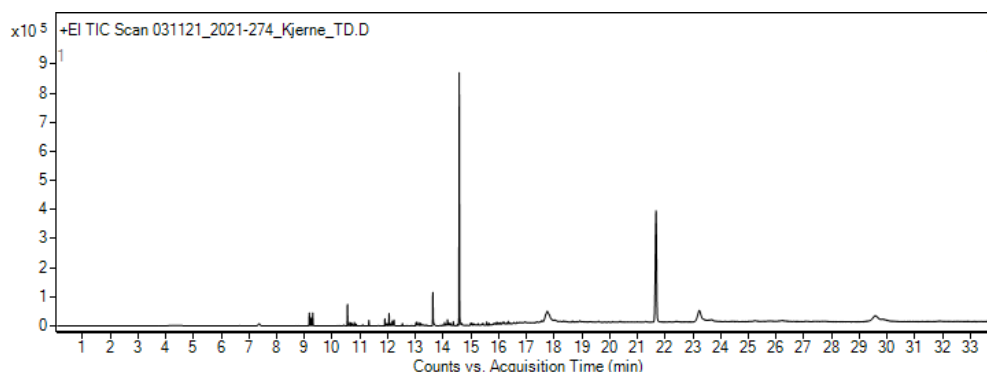
Figur 49: Kromatogram fra termisk desorpsjon av kjerneprøve fra 2020-5416 Tangenbukta



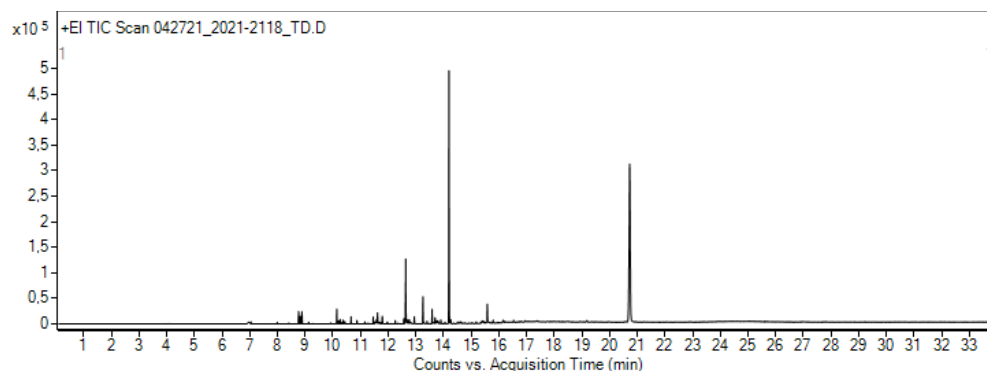
Figur 50: Kromatogram fra termisk desorpsjon av kjerneprøve fra 2020-6033 Arendal kommune



Figur 51: Kromatogram fra termisk desorpsjon av kjerneprøve fra 2020-6154 Skjeøy Østfold



Figur 52: Kromatogram fra termisk desorpsjon av kjerneprøve fra 2021-274 Eldøya



Figur 53: Kromatogram fra termisk desorpsjon av kjerneprøve fra 2021-2118 Merraponna, Østfold

Tabell 5 viser en oversikt over hvilke stoffer som ble detektert i prøvene fra Norge. Av disse var både DEHP, 1,4-butanediol, 2,4-DTBP og antioksidant 168 også å finne i prøvene fra Sør-Afrika. I tillegg ble også 3-Chloropropionic acid, heptadecyl ester og dodecyl acrylate tentativt identifisert i prøvene. Som tidligere nevnt er begge disse stoffene langkjedede estere, og kan ha blitt feilidentifisert som hverandre. Dette er mest sannsynlig da langkjedede estere ofte brukes som myknere i plast, men stoffene kan også være nedbrytningsprodukt fra analysen [80, 87]. Siden kromatogrammene for alle prøvene fra Norge var tilnærmet helt like, ble det her ikke sett på ratio mellom ulike stoffer i prøvene.

Tabell 5: Oversikt over relevante stoffer som ble tentativt identifisert under termisk desorpsjon, bruksområder og hvilke prøver de ble detektert i for pelletene fra Norge

Kjemikalie	Foreslått bruksområde	Funnet i kjerneprøver (matchprosent)
1.2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (DEHP)	Mykner [81]	2020-6033 (90%)
1.4-Butanediol	Løsningsmiddel evt. nedbrytningsprodukt [11, 85, 87]	2020-5372 (88%) 2021-274 (89%) 2020-6154 (89%)
2.4-Di-tert-butylphenol (2,4 DTBP)	Antioksidant [86]	2020-5372 (97%) 2020-5416 (95%) 2020-6033 (94%) 2021-274 (88%)
Phenol, 2.4-bis(1.1-dimethylethyl)-, phosphite (3:1) (Antioksidant 168)	Antioksidant [83, 84]	2020-5372 (91%)
3-Chloropropionic acid, heptadecyl ester	Mykner, evt. nedbrytningsprodukt [80, 87]	2020-5372 (86%) 2020-5416 (86%) 2020-6154 (85%)
Dodecyl acrylate	Mykner, evt. nedbrytningsprodukt [80, 87]	2020-6033 (89%) 2021-274 (89%)


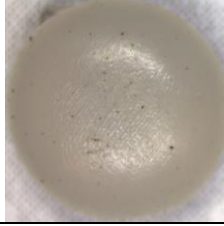


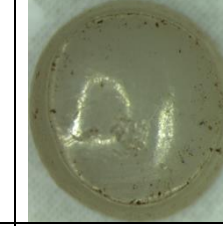
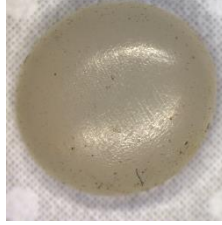

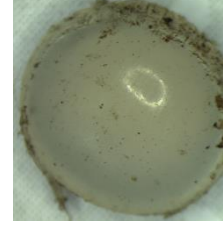

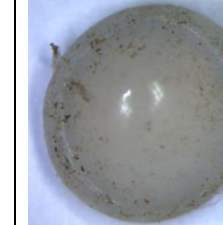


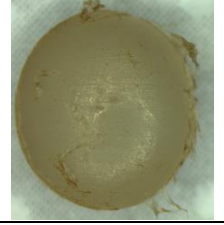
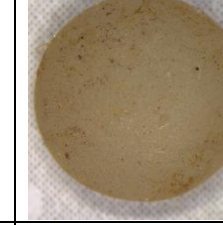
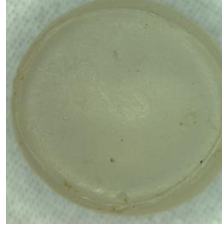








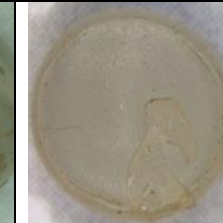
Fra Tabell 5 kan det sees at ikke alle kjemikalierne ble detektert i alle prøvene. Likevel kan det sees fra Figur 48 til Figur 53 at kromatogrammene for samtlige av pelletene stemmer godt overens. Forskjellene i detekterte kjemikalier kan skyldes at matchprosenten for de aktuelle stoffene var for lav. Fullstendig oversikt over stoffer og mengdene som ble tentativt identifisert ved termisk desorpsjon i prøvene fra Norge er tilgjengelig i Tabell 15 i vedlegg 2.

4.2 Fysisk og kjemisk degradering av pellets i miljøet

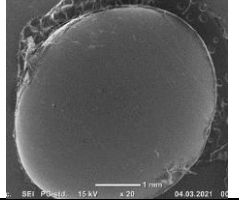
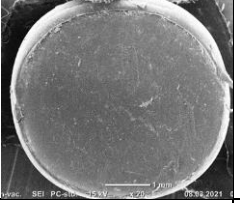
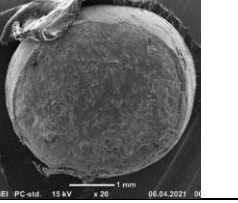
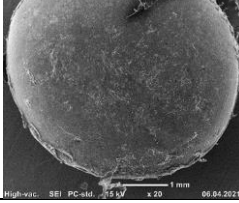
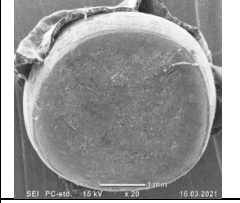
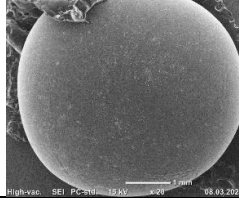
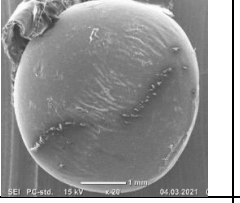
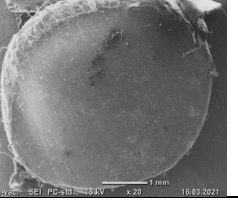
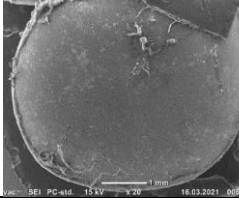
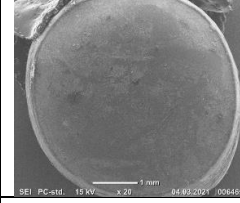
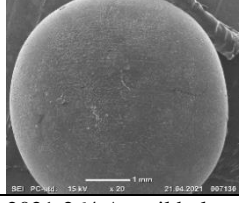
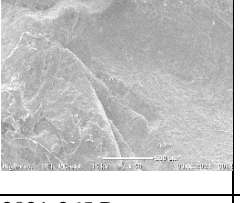
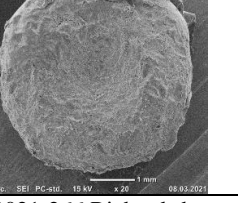
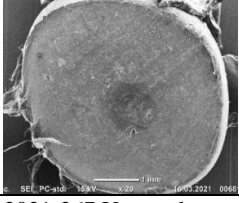
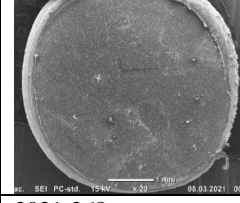
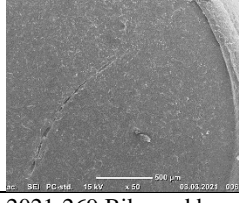

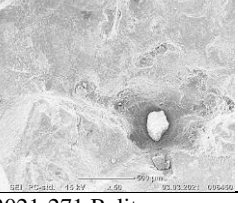
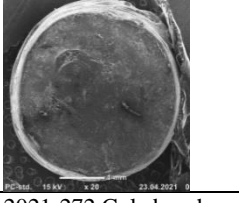
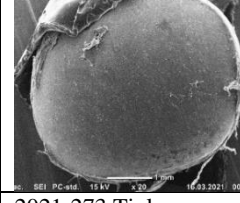
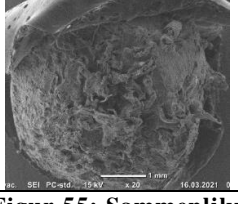
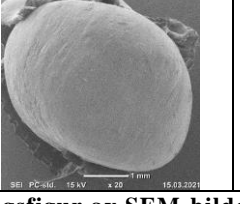
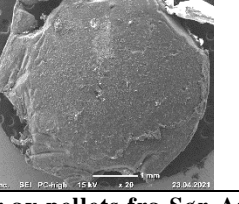
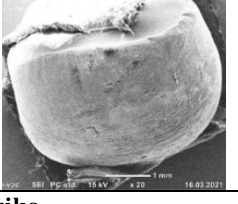
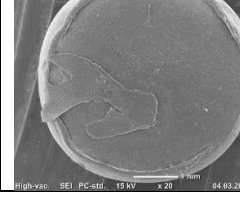
For å undersøke degraderingen av pelletene, ble det undersøkt om det var noen sammenheng i nedbrytning over tid. Dette muliggjør sammenlikningen av hvordan degraderingen påvirkes av to ulike klima. Som nevnt er de viktigste faktorene for nedbrytning temperatur, lys og tid. Tidligere forskning har vist at polypropylen vil brytes ned raskere enn polyetylen, men da dette kun viser betydelig forskjell de første månedene antas dette til å være neglisjerbart [31]. Med disse faktorene tatt inn i betraktning forventes det at pelletene fra Sør-Afrika er mest degradert. Dette begrunnes i at pelletene i Sør-Afrika har vært utsatt for mer sol, og derfor mer UV-stråling, samt at de fleste pelletene i Sør-Afrika har ligget lengre enn de i Norge.

4.2.1 FYSISK NEDBRYTNING AV PELLETS FRA SØR-AFRIKA

Etter de initielle observasjonene og veiingen var gjort, ble prøvene undersøkt nærmere i lysmikroskop og SEM. Figur 54 viser bilder som ble tatt av pelletene i lysmikroskop. På lysmikroskopbildene kan man se at noen av pelletene ser skitne ut, til tross for at de ble vasket på forhånd. For noen av pelletene skyldtes dette at det var urenheter som ikke var synlig med det blotte øyet, men som kom tydeligere frem i mikroskopet. For andre, for eksempel 2021-272 Cola beach sedgefield WC 13/10-20 og 2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa 7/1-20, skyldtes det urenheter inkorporert i de degraderte områdene av plasten. Flere av pelletene hadde også ujevne overflater, og på noen av disse kan skygger ha gjort at de virket mer skitne enn de egentlig var. Dette kan være tilfelle på for eksempel 2021-267 Umzumbe Hibberdene Southern KZN 21. Figur 55 viser oversiktsbilder av pelletene i SEM.

2021-242 Durban Coast-1 Jan-Mar 2018	2021-243 Durban Coast-3 Jan-Mar 2018	2021-244 RYNC Durban harbour 2 14/10-19	2021-245 RYNC Durban harbour 2 15/10-19	2021-246 RYNC Durban harbour 3.1 16/10-19
				
2021-247 RYNC Durban harbour 3.2 16/10-19	2021-248 RYNC Durban harbour 3.3 16/10-19	2021-249 Bayhead Durban Harbour 7 23/10-19	2021-250 Bluff yacht club 9.1 24/10-19	2021-251 Bluff yacht club 9.2 24/10-19
				
2021-253 Blythedale beach north KZN 13 27/11-19	2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty 07/01/20	2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa 7/1-20	2021-262 Balito 17 21/1-20	2021-263 Amatikhulu-Northern KZN 18 21/1-20
	Ingen pellet tilgjengelig			
2021-264 Amatikhulu-Northern KZN 33 6/8-20	2021-265 Port Dunford Northern KZN 19 22/1-20	2021-266 Richards bay Northern KZN 20 22/1-20	2021-267 Umzumbe Hibberdene Southern KZN 21 24/1-20	2021-268 Ushaka/vetches-Durban 25 27/1-20
				
2021-269 Bike and bean Durban 26 27/1-20	2021-270 RNYC-Durban harbour 27 27/1-20	2021-271 Balito-Northern KZN 28 5/8-20	2021-272 Cola beach sedgefield WC 13/10-20	2021-273 Tinley manor- Northern KZN 30 5/8-20
				

Figur 54: Sammenlikningsfigur av lysmikroskop-bilder av pellets fra Sør-Afrika

2021-242 Durban Coast-1 Jan-Mar 2018	2021-243 Durban Coast-3 Jan-Mar 2018	2021-244 RYNC Durban harbour 2 14/10-19	2021-245 RYNC Durban harbour 2 15/10-19	2021-246 RYNC Durban harbour 3.1 16/10-19
				
2021-247 RYNC Durban harbour 3.2 16/10-19	2021-248 RYNC Durban harbour 3.3 16/10-19	2021-249 Bayhead Durban Harbour 7 23/10-19	2021-250 Bluff yacht club 9.1 24/10-19	2021-251 Bluff yacht club 9.2 24/10-19
				
2021-253 Blythedale beach north KZN 13 27/11-19	2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty 07/01/20	2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa 7/1-20	2021-262 Balito 17 21/1-20	2021-263 Amatikhulu-Northern KZN 18 21/1-20
				
2021-264 Amatikhulu-Northern KZN 33 6/8-20	2021-265 Port Dunford Northern KZN 19 22/1-20	2021-266 Richards bay Northern KZN 20 22/1-20	2021-267 Umzumbe Hibberdene Southern KZN 21 24/1-20	2021-268 Ushaka/vetches-Durban 25 27/1-20
				
2021-269 Bike and bean Durban 26 27/1-20	2021-270 RNYC-Durban harbour 27 27/1-20	2021-271 Balito-Northern KZN 28 5/8-20	2021-272 Cola beach sedgfield WC 13/10-20	2021-273 Tinley manor- Northern KZN 30 5/8-20
				

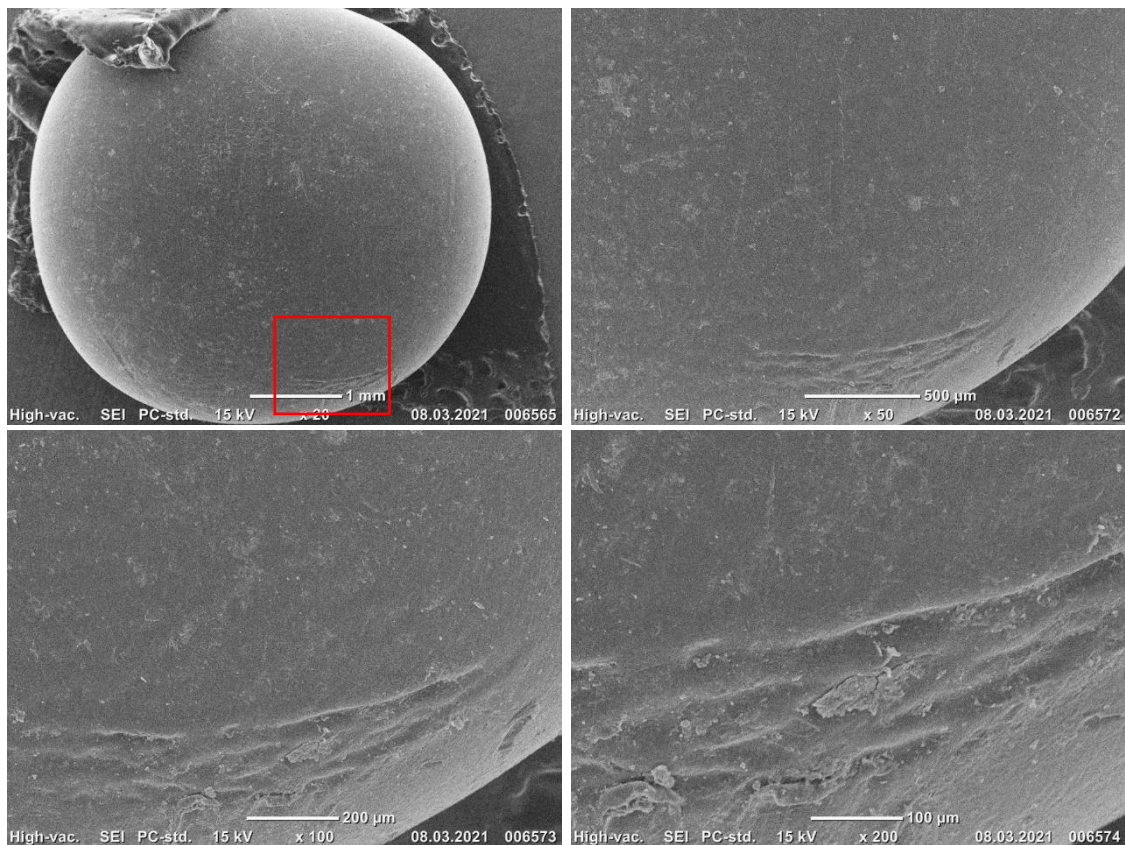
Figur 55: Sammenlikningsfigur av SEM-bilder av pellets fra Sør-Afrika

Av pelletene vist i Figur 55, ble prøve 2021-247 RYNC Durban harbour 3.2 16/10-19 (RYNC 16/10-19) brukt som en referanse på en pellet uten synlige tegn til nedbrytning, med unntak av noen sprekker. Disse sprekkeene kom trolig fra tidlige tegn til kjemisk nedbrytning.

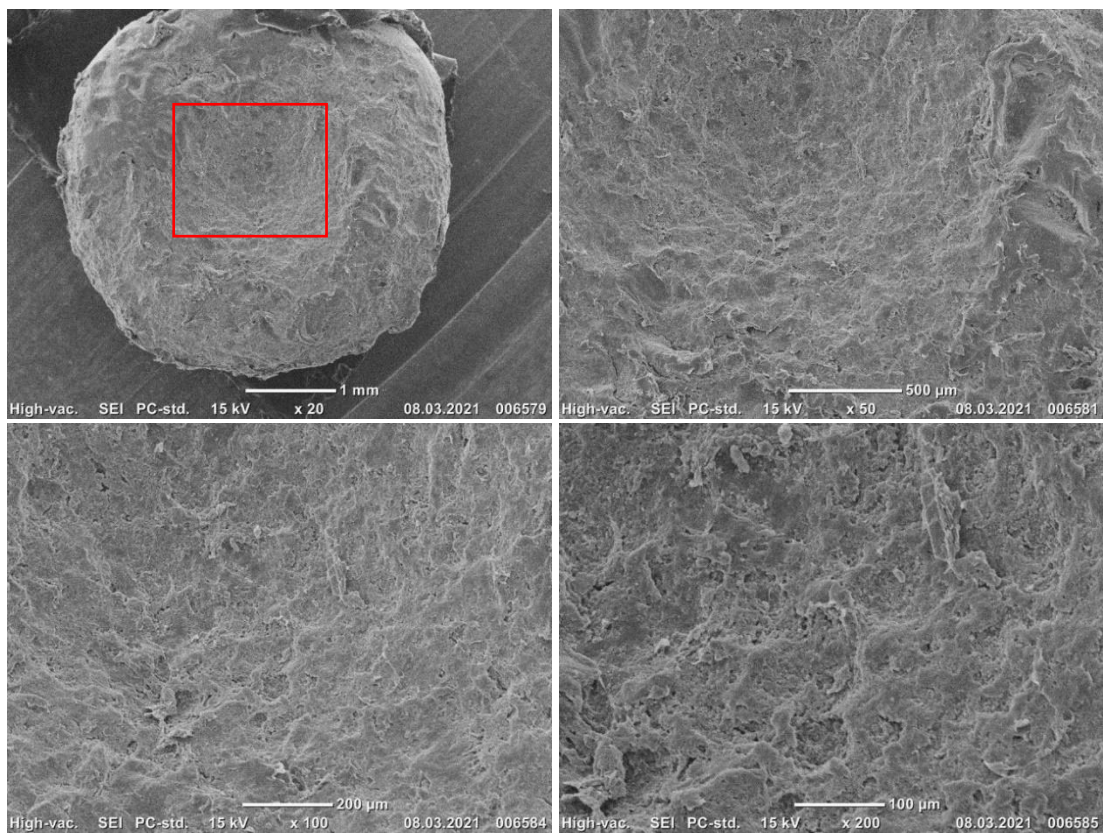
2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa 7/1-20 (Suncoast beach 7/1-20) og 2021-269 Bike and bean Durban 26 27/1-20 (Bike and bean 27/1-20) ble diskutert nærmere da disse ved undersøkelsen i SEM så mer degraderte ut. Pelletene ble valgt da Bike and bean 27/1-20 hadde en nærmest porøs overflate med relativt store hull og fordypninger, mens Suncoast beach 7/1-20 så porøs ut, men virket å være mer degradert. I tillegg ble det sett nærmere på pellets fra prøve 2021-247 RYNC Durban harbour 3.2 16/10-19 (RYNC 16/10-19), og denne ble brukt som en referanse på en pellet uten synlige tegn til nedbrytning, med unntak av noen sprekker. Disse sprekkeene kom trolig fra tidlige tegn til kjemisk nedbrytning. Figur 56-Figur 57 viser bilder av ovennevnte prøver. Alle figurene inneholder forstørrelse 20x, 50x, 100x og 200x. Den røde boksen på figurene markerer hvor på pelleten forstørrelsene er tatt.

Underveis ble det kjent at sputter-coateren som ble benyttet, i noen tilfeller la et ujevnt gullbelegg. Dette kan ha ført til «falske sprekker» på SEM-bildene selv om det tilsynelatende ikke påvirket resultatene i denne oppgaven.

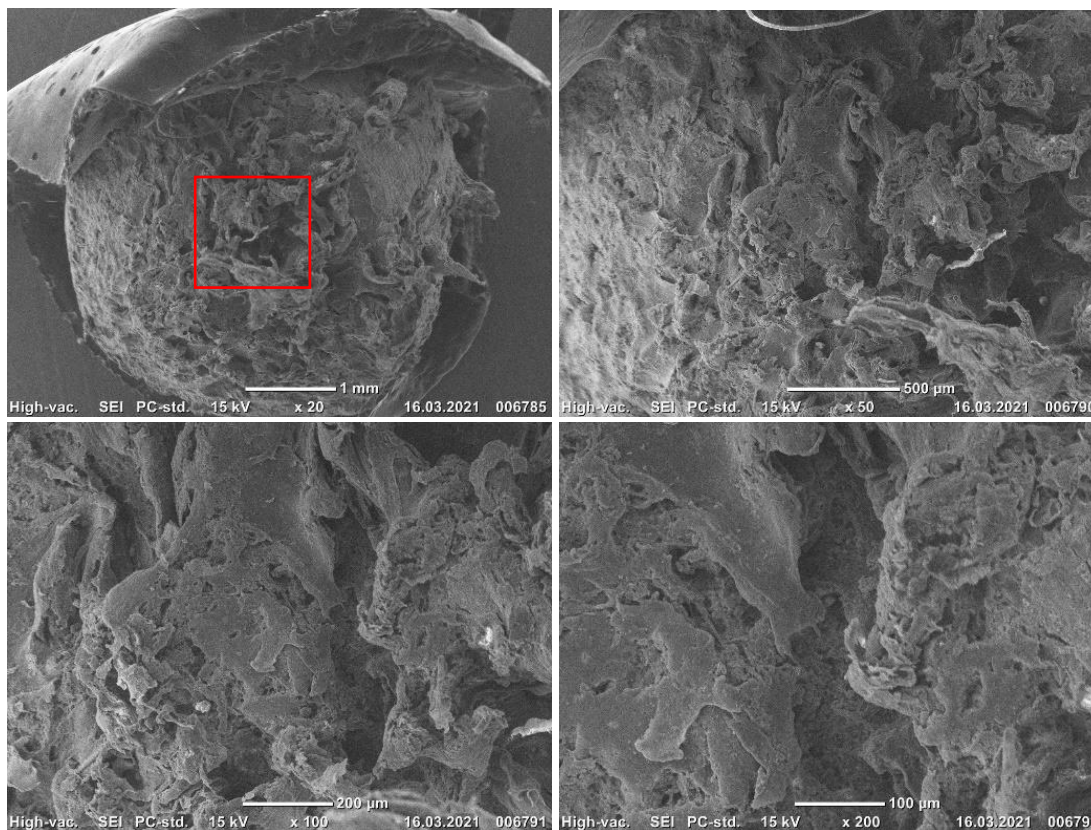
I SEM avvek prøve 2021-265 Port Dunford Northern KZN 19 22/1-20 (Port Dunford 22/1-20) fra de andre pelletene. Prøven viste primært tegn til mekanisk nedbrytning, med kutt og fordypninger i overflaten, og ikke til kjemisk nedbrytning. Dette var en annen type nedbrytning enn prøve Bike and bean 27/1-20 og Suncoast beach 7/1-20. I vedlegg 3 finnes det SEM-bilder av pellets med forstørrelser fra hver prøvelokasjon.



Figur 56: SEM-bilder av pellet 2021-247 RYNC Durban harbour 3.2 16/10-19. Området i den røde boksen viser hvor bildene med forstørrelsene er tatt.



Figur 57: SEM-bilder av pellet fra 2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 7/1-20. Området i den røde boksen viser hvor bildene med forstørrelsene er tatt



Figur 58: SEM-bilde av pellet fra 2021-269 Bike and bean Durban 26 27/1-20. området i den røde boksen viser hvor bildene med forstørrelsene er tatt.

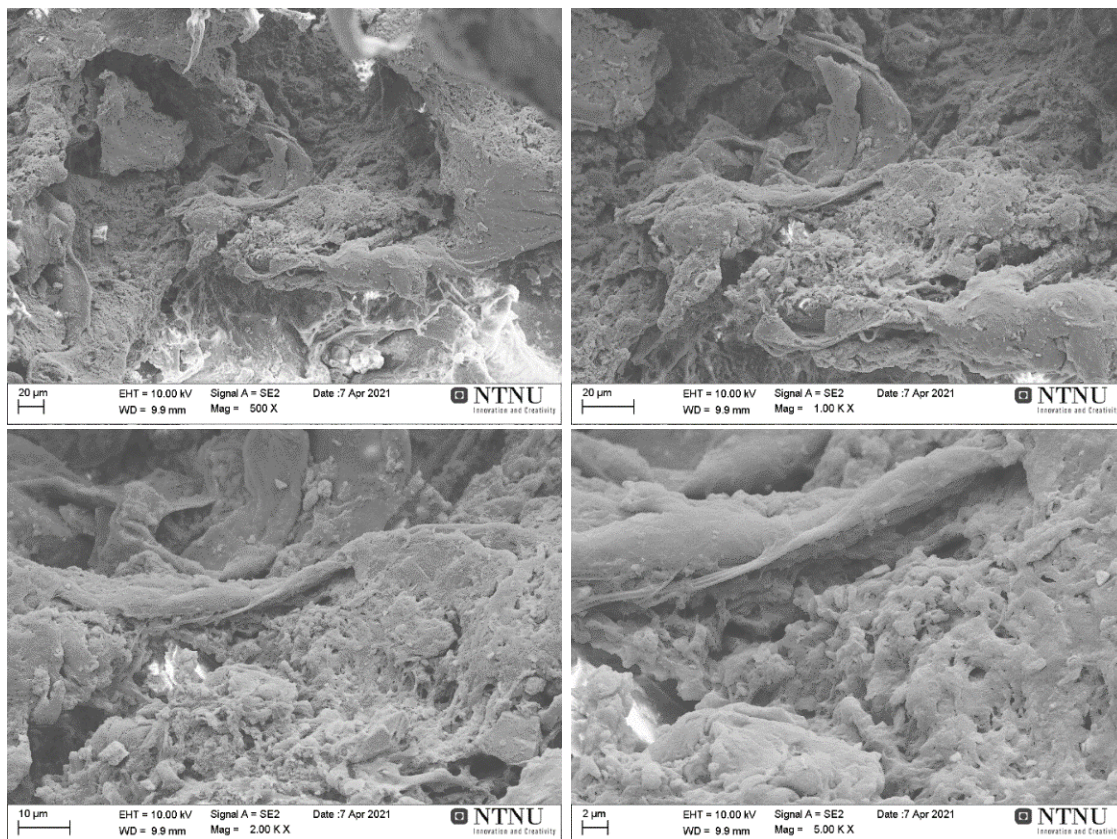
De tre ulike pelletene viser tydelig ulike grader av nedbrytning. Pelleten vist i Figur 56, (RYNC 16/10-19) har en glatt overflate, med unntak av en tydelig rift. Denne prøven ser ut til å kun ha blitt utsatt for mekanisk nedbrytning da det bare forekommer denne ene riften i overflaten til pelleten [88]. Riften kan ha blitt til ved at pelleten har blitt skrapet opp av for eksempel stein og sand, eller eventuelt ved friksjon mellom pelletene etter produksjon [88].

Pelleten i Figur 58, Bike and bean 27/1-20, er derimot svært degradert. Nedbrytningen er uregelmessig, og det har dannet seg groper og fordypninger relativt dypt inn i overflaten. Her kan det se ut som at pelleten har blitt utsatt for kjemisk nedbrytning. Dette kommer frem i den uregelmessige nedbrytningen og mangelen på skarpe kanter. Den uregelmessige nedbrytningen kommer av at den vil skje i svake punkter i polymerkjeden [34]. Nedbrytningsmønsteret i denne pelleten avviker noe fra forventningene. I teorien i kapittel 2.2.2, ble det gjort rede for resultater fra tidligere forsøk utført på pellets av PE og PP. Resultatene tilsa at det i større grad ville være dannelse av sprekker i pelletene etter eksponering for UV-lys og mekanisk slitasje. Forsøket denne forventningen var basert på ble dog utført i simulerte tilstander med sand, vann og sol og over et tidsrom på bare ett år [31]. Bakgrunnen for avviket kan være at det er flere faktorer i det marine miljø enn hva det blir tatt hensyn til i det aktuelle forsøket eller pelleten fra Bike and

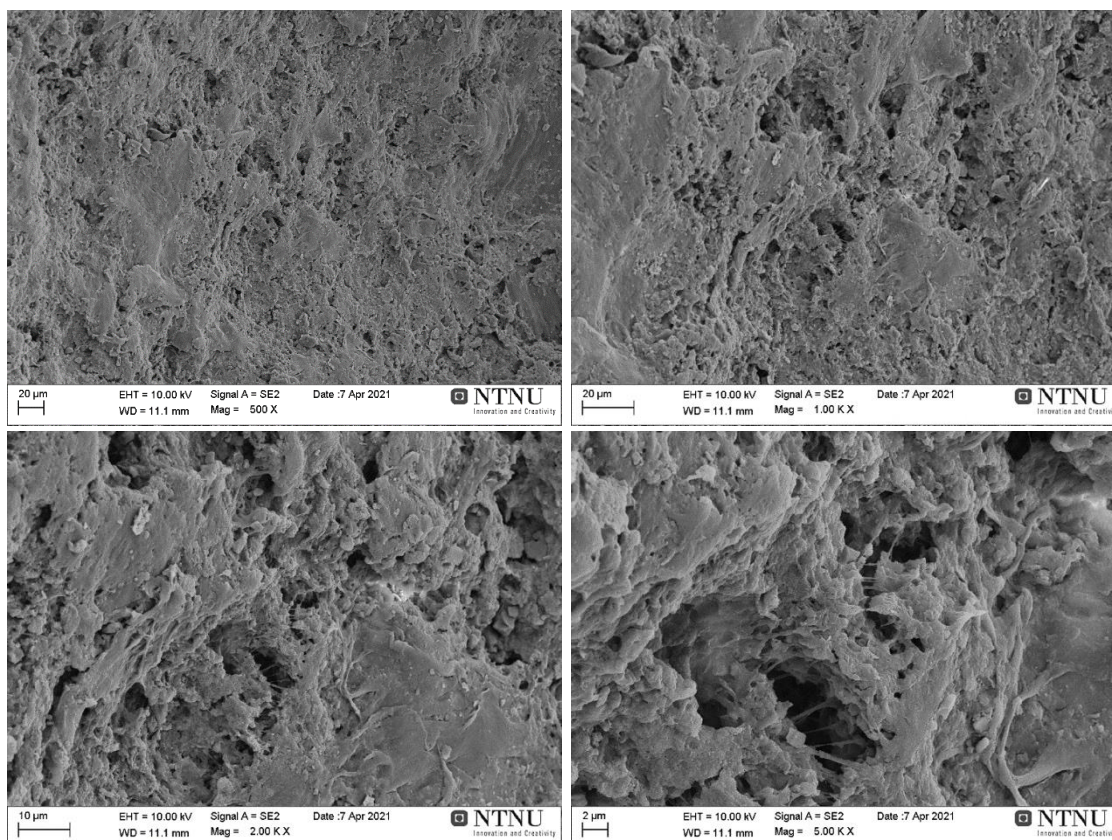
bean 27/1-20 kan og ha ligget lengre enn ett år. Eventuelt er det en mulighet for at den aktuelle pelleten kan ha bestått av en annen type polymer enn PE, og derfor hadde et annet nedbrytningsmønster enn forventet.

Pelleten vist i Figur 57, Suncoast beach 7/1-20, var også svært degradert, men har ikke samme nedbrytningssmønster som Bike and bean 27/1-20. Der Bike and bean 27/1-20 viste tegn til kjemisk nedbrytning, viste denne pelleten i tillegg tegn til mekanisk nedbrytning. Pelleten var forvitret i overflaten, men hadde ikke groper og fordypninger. Dette kan komme av at den har blitt degradert kjemisk, men at sand, småstein og konstant bevegelse i strandkanten i et marint miljø har slipt vekk de dypeste gropene [24]. En annen forklaring kan være at denne pelleten ikke er kommet like langt i nedbrytningsprosessen som Bike and bean 27/1-20. I så tilfelle kan det være at groper og fordypninger ikke har rukket å bli dannet.

Pelletene fra Bike and bean 27/1-20 og Suncoast beach 7/1-20 ble undersøkt nærmere ved hjelp av Zeiss ultra 55 limited edition. Resultatene av dette er vist i Figur 59 og Figur 60. Forstørrelsene brukt på disse bildene er 500x, 1000x, 2000x og 5000x.



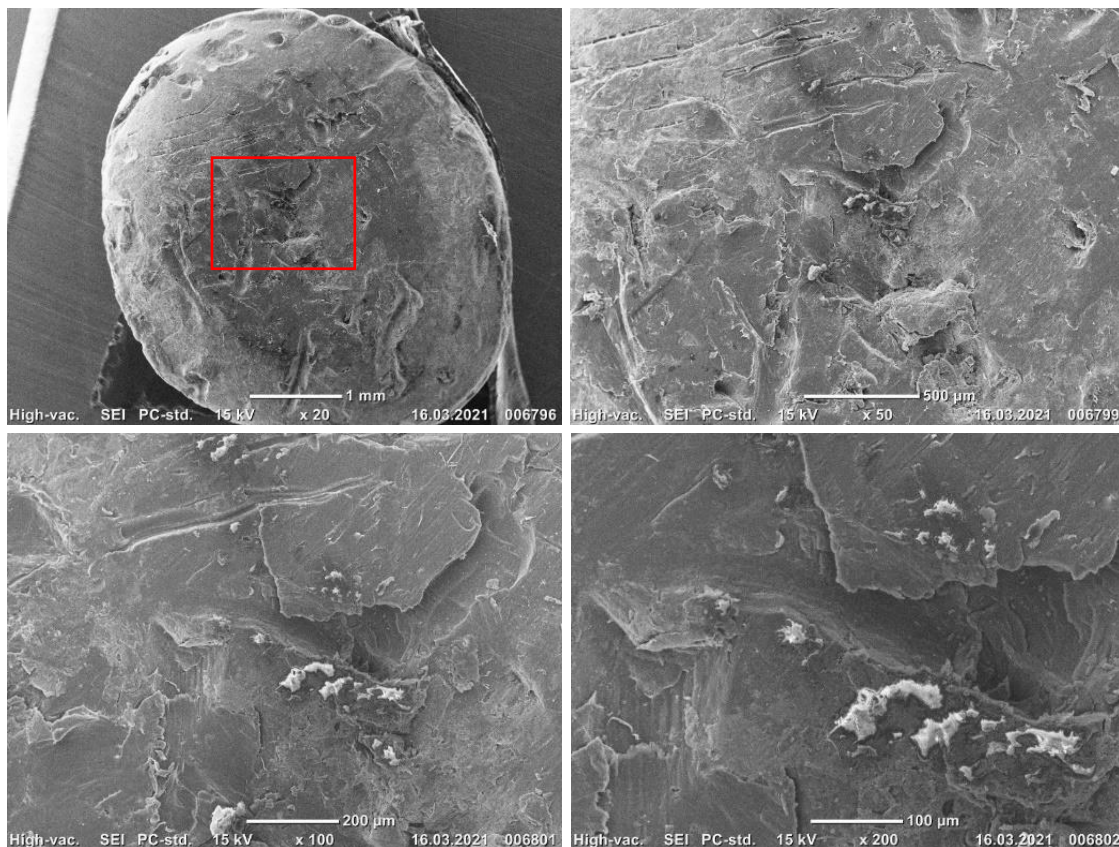
Figur 59: Større forstørrelser av 2021-269 Bike and bean Durban 26 27/1-20



Figur 60: Større forstørrelser av 2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa 7/1-20.

På pelleten fra Suncoast beach 7/1-20 har det blitt dannet små porer og hull i polymerstrukturen, i motsetning til Bike and bean 27/1-20, hvor det har blitt dannet store hakk. Ved større forstørrelser så ikke nedbrytningen like omfattende ut som for Suncoast beach 7/1-20. På bildene med 5000x forstørrelse kom det frem at strukturen til Bike and bean 27/1-20 er ruglete. For Suncoast beach 7/1-20 kom det ved denne forstørrelsen frem at porene går dypere enn for den andre prøven. Dette gir grunn til å anta at Suncoast beach 7/1-20 kan være mer degradert enn Bike and bean 27/1-20. Dette til tross for at Bike and bean 27/1-20, som vist i Figur 56 kan fremstå mer degradert ved første øyekast. Dette kan komme av at mekanisk slitasje i form av sand og småstein i konstant bevegelse har slipt bort de store gropene som eventuelt kan ha vært der tidligere. Denne pelleten viste også tegn til nedbrytning som skilte seg fra forsøk gjort på pellets ved å simulere strandlignende tilstander [31].

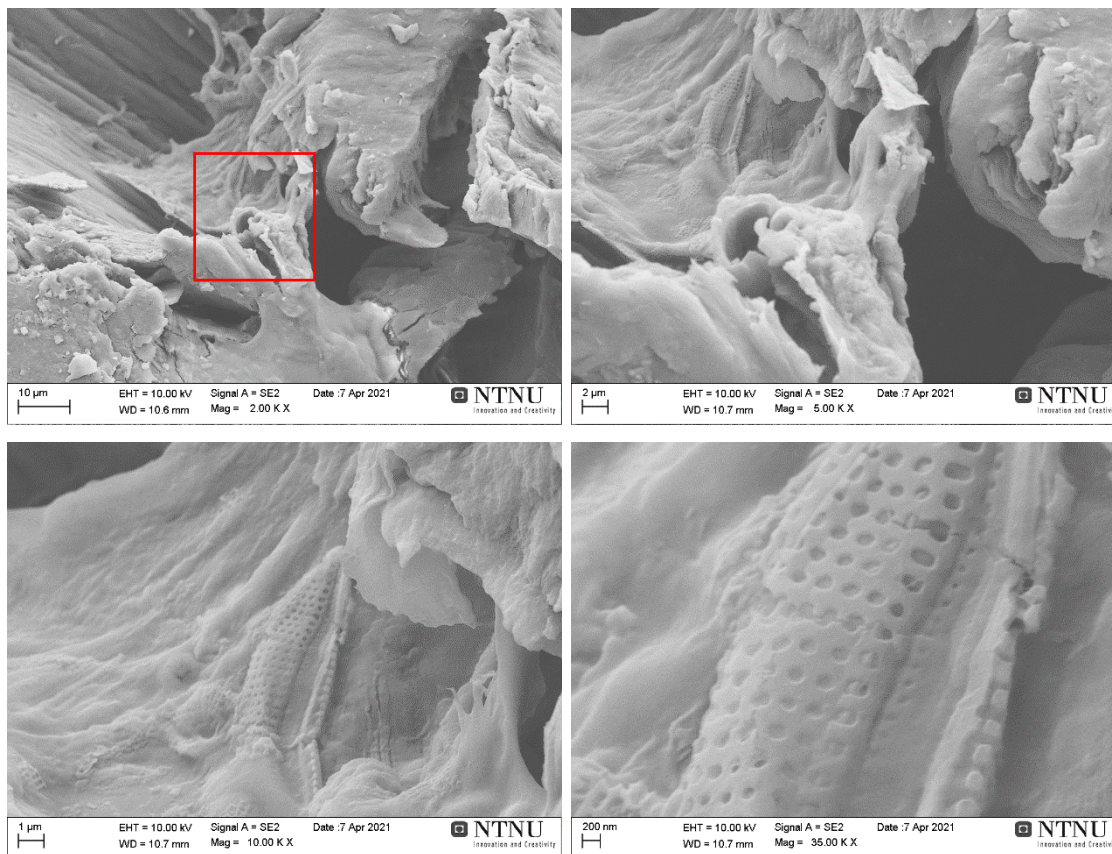
Figur 61 viser oversiktsbilder av Port Dunford 22/1-20. SEM-bildene av denne pelleten skilte seg som nevnt ut fra resten av prøvene, og ble derfor undersøkt nærmere med Zeiss ultra 55 limited edition for å få større forstørrelser.



Figur 61: SEM-bilder av 2021-265 Port Dunford Northern KZN 19 22/1-20. Området i den røde boksen viser hvor bildene med forstørrelsene er tatt.

Sammenlignet med Suncoast beach 7/1-20 og Bike and bean 27/1-20 ser nedbrytningen i pelleten fra Port Dunford 22/1-20 mer overfladisk, og mindre tilfeldig ut. Øverst til høyre i Figur 61 er et bilde av pelleten med 50x forstørrelse. Her vises det at det er riper og fordypninger i overflaten. Ripene er trolig et resultat av at pelleten har blitt skrapet opp av sand eller andre sedimenter. Fordypningene er antageligvis et resultat av at større partikler har utført samme mekanisk slitasje som ved ripene [88]. Ved 200x forstørrelse, nederst til høyre i Figur 61, ble det hovedsakelig observert tegn til mekanisk nedbrytning. Det kunne dog observeres noe som liknet flakdannelse, som enten kan komme fra mekanisk slitasje, eller at det har vært noe kjemisk nedbrytning som har gjort pelleten sprøere slik at den lettere flaker seg [31]. Nedbrytningsmønstrene på denne pelleten stemte bedre overens med forventningene basert på tidligere utførte forsøk [31].

For å undersøke om det kunne observeres andre former for nedbrytning i fordypningene, ble det tatt bilder i SEM med større forstørrelser. Disse kan sees i Figur 62. Figuren viser forstørrelsene av Port Dunford 22/1-20 ved 2000x, 5000x, 10000x og 35000x forstørrelse. Det ble ved 2000x forstørrelse, som i figuren kan ses øverst til venstre, observert noen sprekkdannelser, men ingen videre degradering.

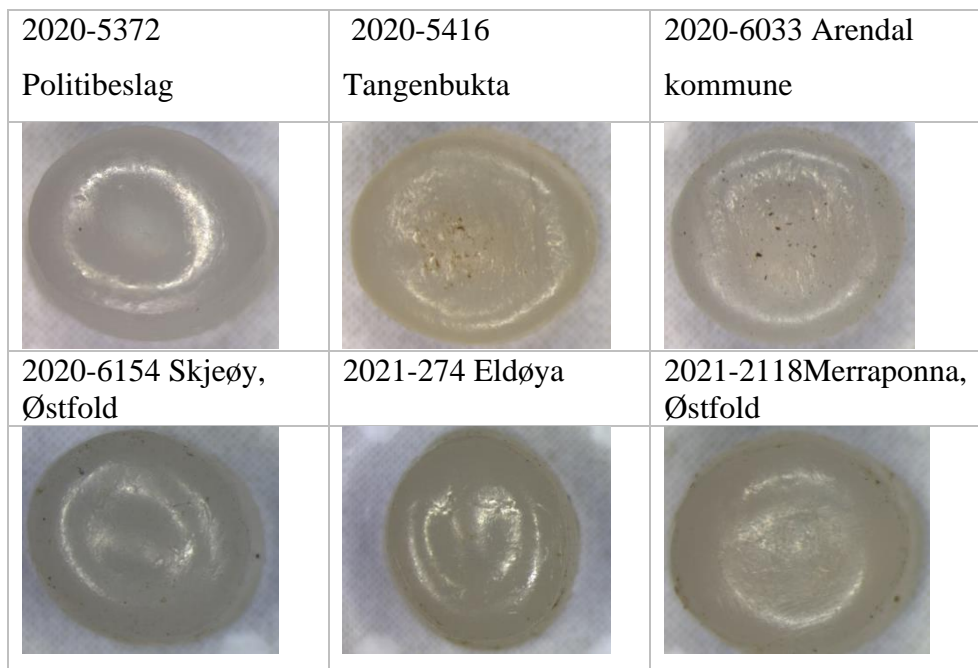


Figur 62: SEM-bilder av 2021-265 Port Dunford 22/1-20. Området i den røde boksen viser hvor bildene med forstørrelsene er tatt.

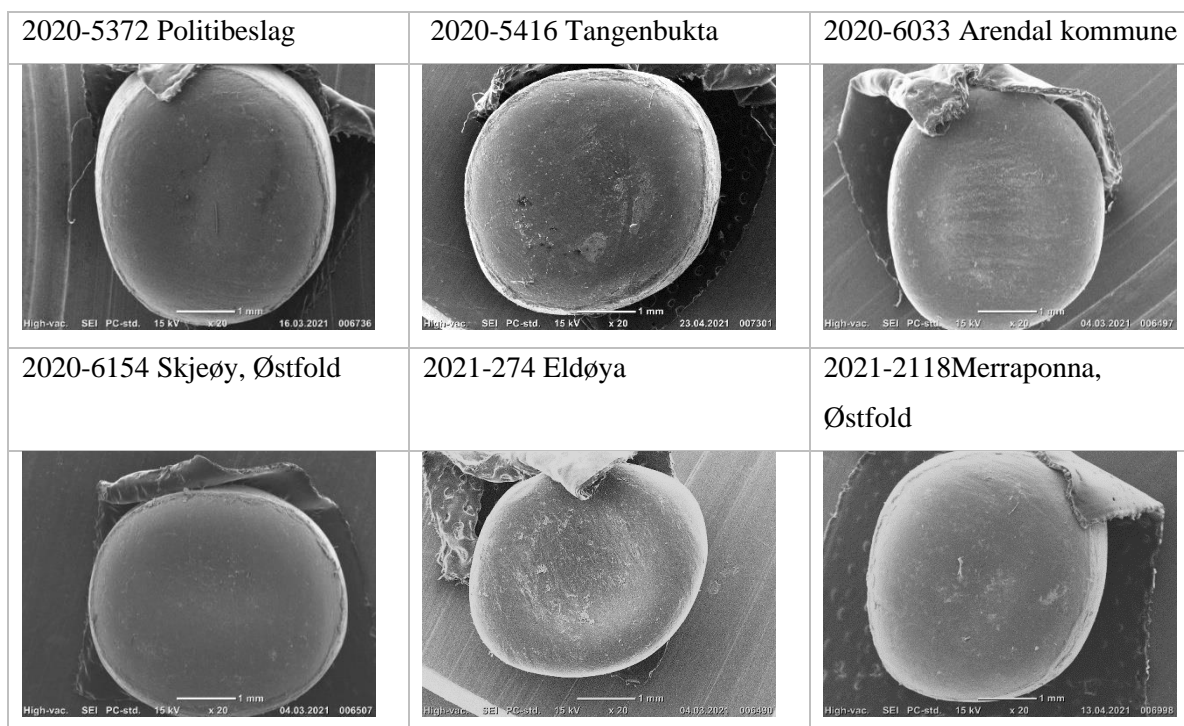
Ved 5000x forstørrelse, øverst til høyre, ble det gjort en observasjon av en poreliknende struktur i plasten. Det ble derfor tatt bilder ved ytterligere forstørrelser. Porestrukturen så ut til å være repetitiv og geometrisk i å følge et fast mønster. Det ble anslått at porene har en diameter på omtrent 100 nm, som vist i bildet ved 35000x forstørrelse, nederst til høyre. Hva denne strukturen kommer av er ukjent, men det kan tenkes det stammer fra produksjonen av pelletene.

4.2.2 FYSISK NEDBRYTNING AV PELLETS FRA NORGE

I Figur 63, oversikt over bilder tatt i lysmikroskop, kom det frem at samtlige av pelletene fra prøvene samlet inn i Norge viste få tegn til nedbrytning annet enn noen folder i overflaten. Disse foldene kunne og observeres i prøven 2020-5372 Politibeslag, som var referanseprøve, så det er trolig ikke et nedbrytningstegn. Figur 64 viser oversiktsbilder av pelletene i SEM.

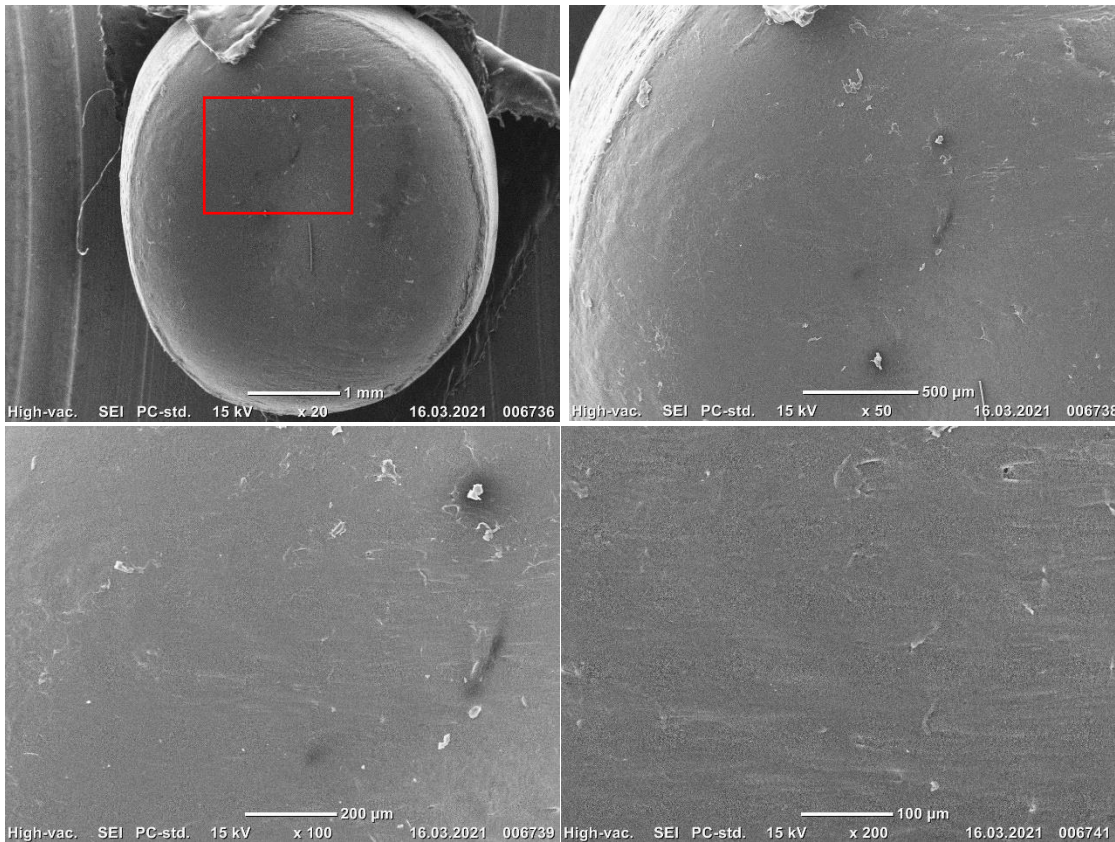


Figur 63: Lysmikroskop-bilder av pellets samlet inn langs kysten av Norge



Figur 64: Oversiktsbilder fra SEM av pellets samlet inn langs kysten av Norge

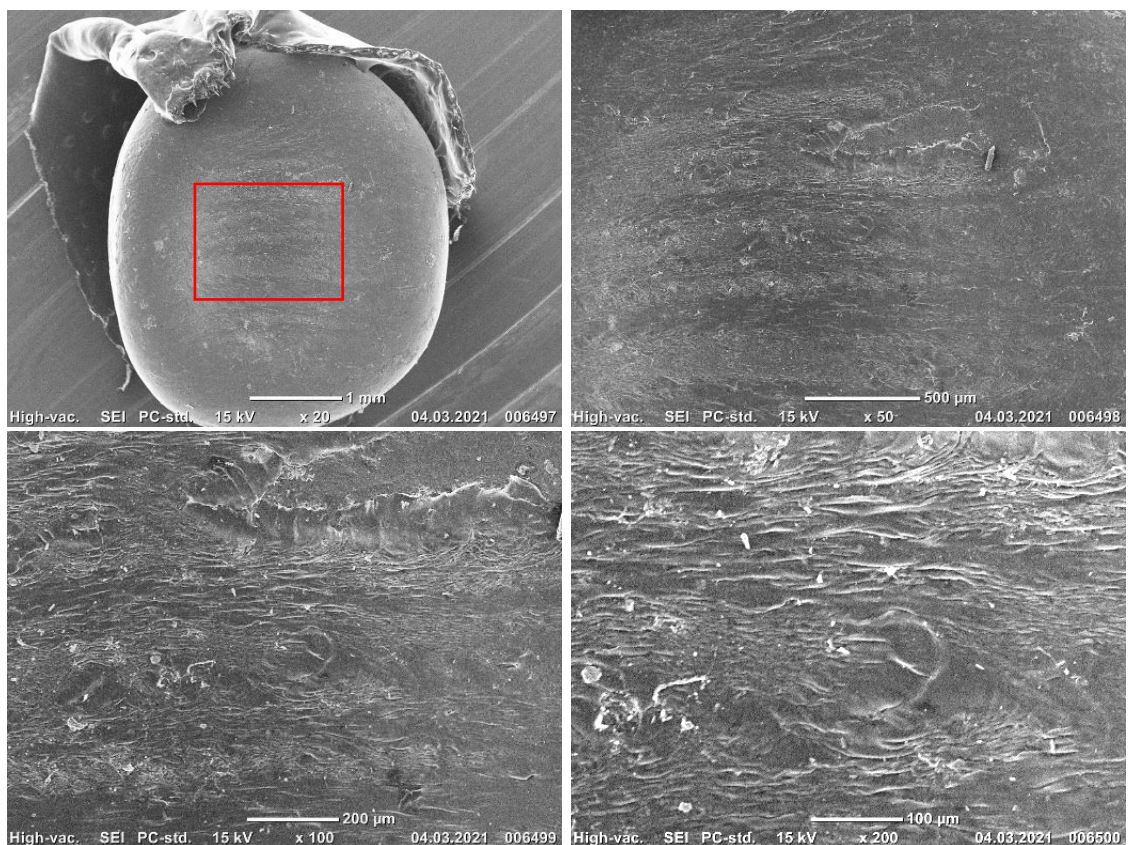
Figur 65 viser SEM-bildene av prøve 2020-5372 Politibeslag som er en referansepellet fra utslippet i Esbjerg. Ved å sammenligne denne pelleten med pelletene som ble samlet inn langs kysten av Norge, kunne eventuelle forskjeller i nedbrytning oppdages.



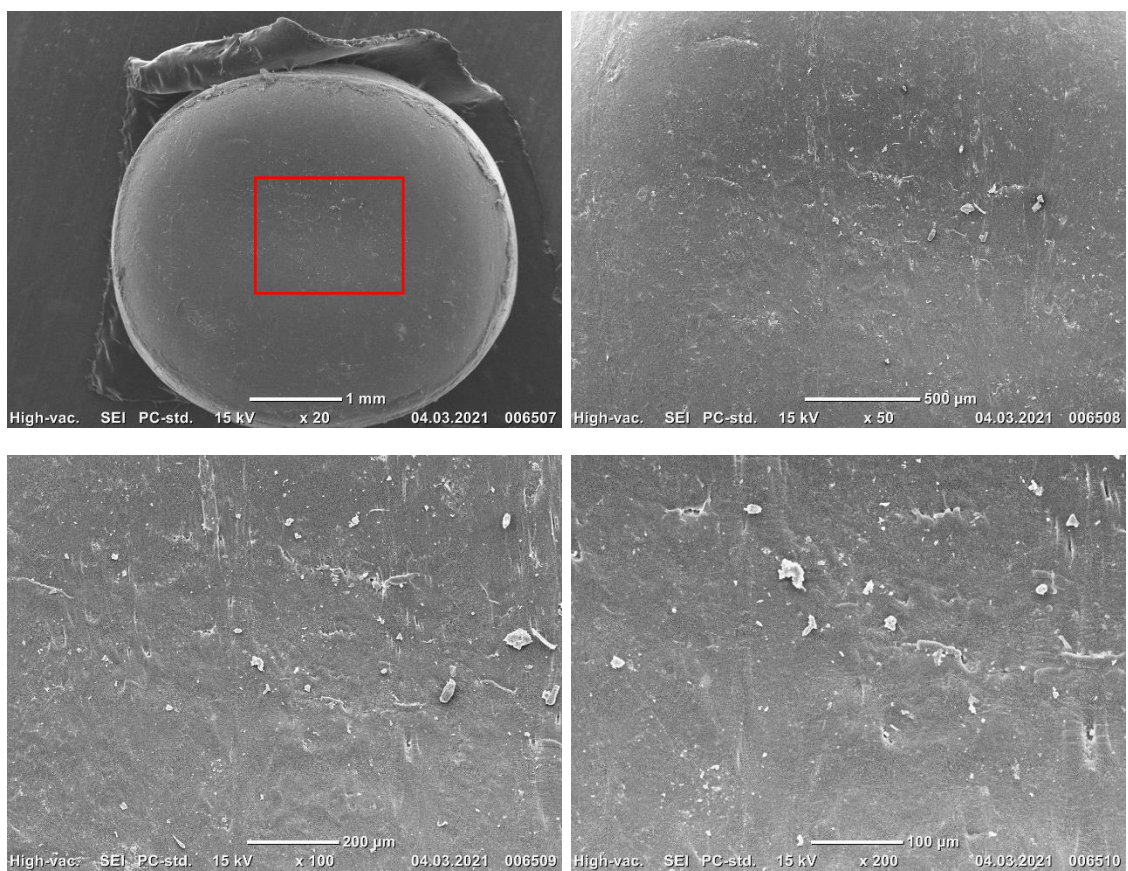
Figur 65: SEM-bilder av 2020-5372 Politibeslag

Selv om referanseprøven i utgangspunktet var en helt ny pellet, kunne det observeres noen ujevnheter i overflaten. Dette var å forvente, da produksjon av pellets ikke er en nøyaktig prosess og kan etterlate spor som dette [12]. Ved nærmere undersøkelser av overflaten av pelleten, ble det observert små, vannrette linjer eller folder i pelleten. Disse linjene var også mulig å observere på pellets fra prøve 2021-6154 Skjeøy, Østfold og 2021-6033 Arendal kommune, som er vist i Figur 66 og Figur 67. Siden disse linjene også ble observert på referanseprøven kommer de trolig fra produksjonen eller andre faktorer som spilte inn før de endte opp i det marine miljøet.

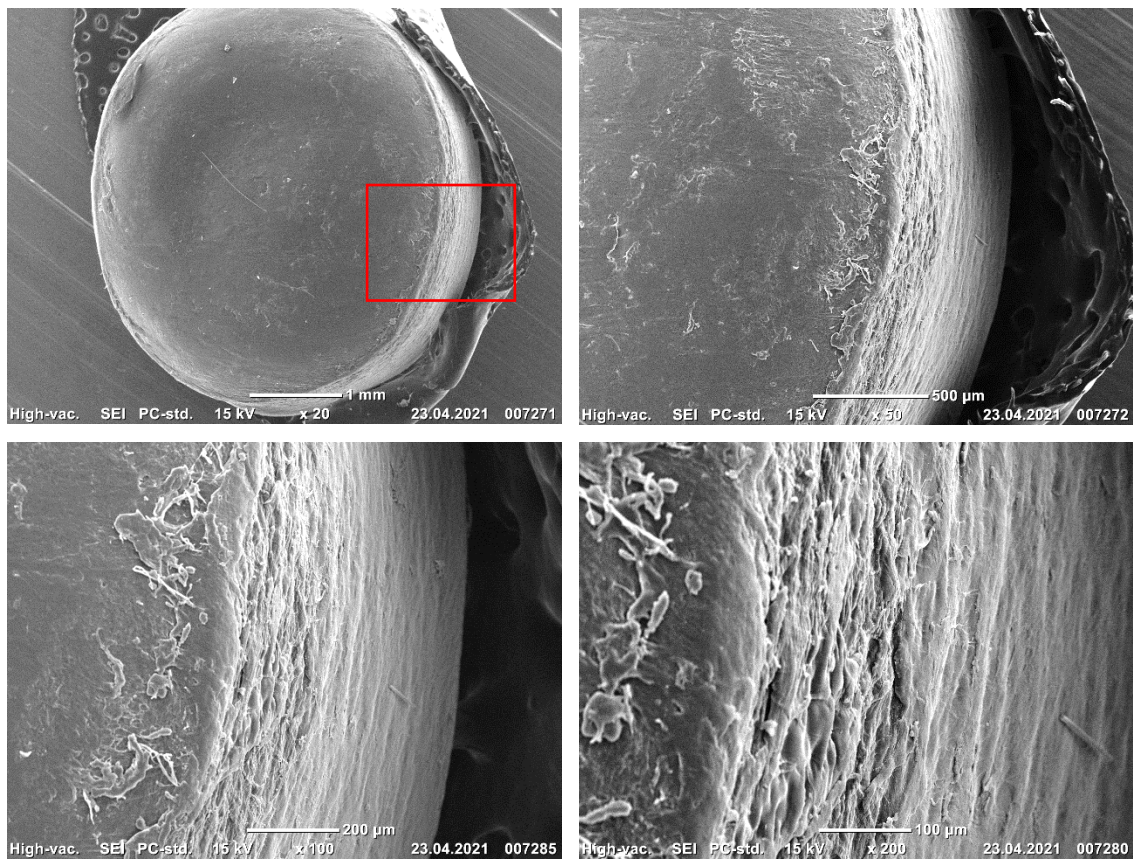
Det ble også tatt bilder med større forstørrelser av kanten på pellets fra politibeslaget. Dette er vist i Figur 68.



Figur 66: SEM-bilder av 2020-6154 Skjeøy, Østfold

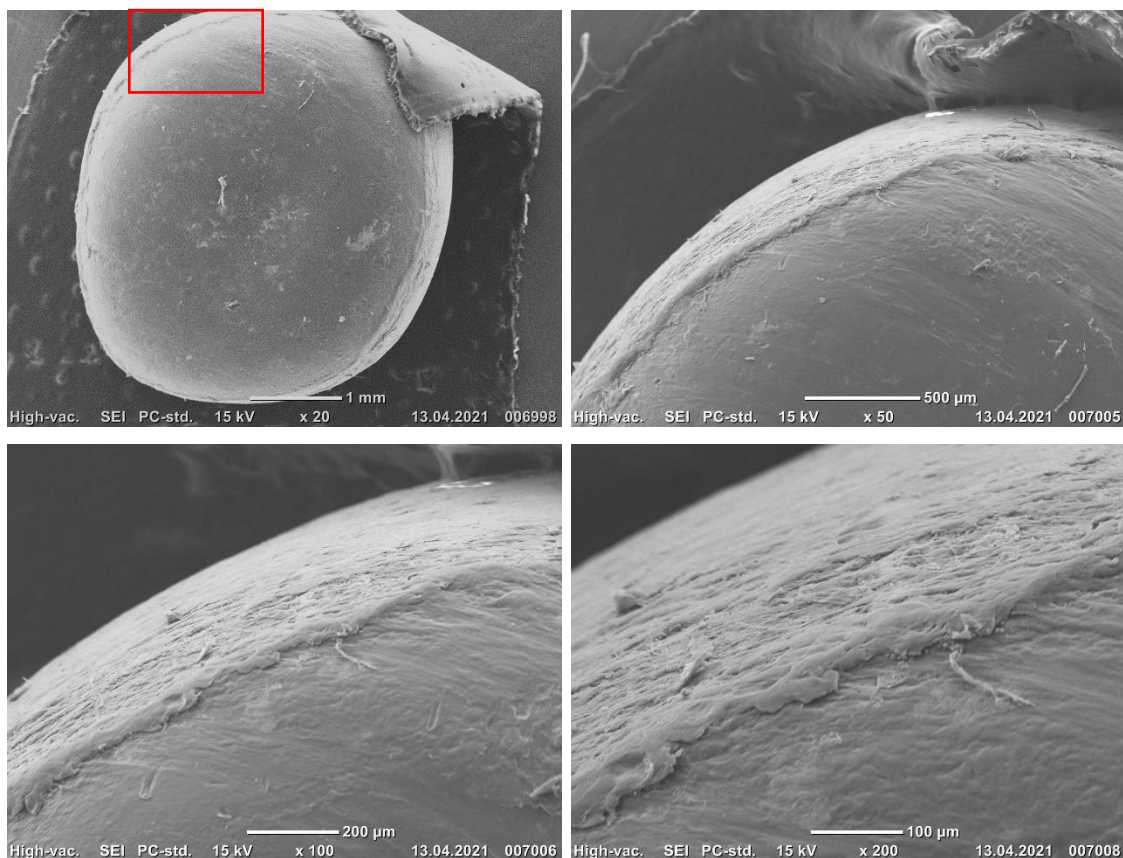


Figur 67: SEM-bilder av prøve 2020-6033 Arendal kommune



Figur 68: SEM-bilder av kanten på 2021-5372 Politibeslag

På kanten kunne det også observeres tydelige folder. I likhet med linjene på overflaten stammer trolig disse også fra produksjonsprosessen, eller fra behandling av pelleten før den endte opp i det marine miljøet. Til sammenlikning ble det tatt kantbilder av prøve 2021-2118 Merraponna, Østfold. Bildene er vist i Figur 69.



Figur 69: SEM-bilder av 2021-2118 Merraponna, Østfold

På kanten av 2021-2118 Merraponna, Østfold kunne det også observeres tendenser til de samme foldene som i kanten av referanseprøven. I denne prøven var foldene mindre fremtredende, og det kan tenkes denne pelleten opprinnelig hadde de samme foldene som referanseprøven, men at tid i det marine miljø har redusert dem. Ettersom det er en begrenset nedbrytning av kanten, er det vanskelig å bedømme om den kommer av kjemisk eller mekanisk degradering. Denne prøven er også den som er samlet inn lengst tid fra utslippet i Esbjerg og vil derfor være den prøven som har vært lengst tid i det marine miljøet dersom den stammer fra det aktuelle utslippet.

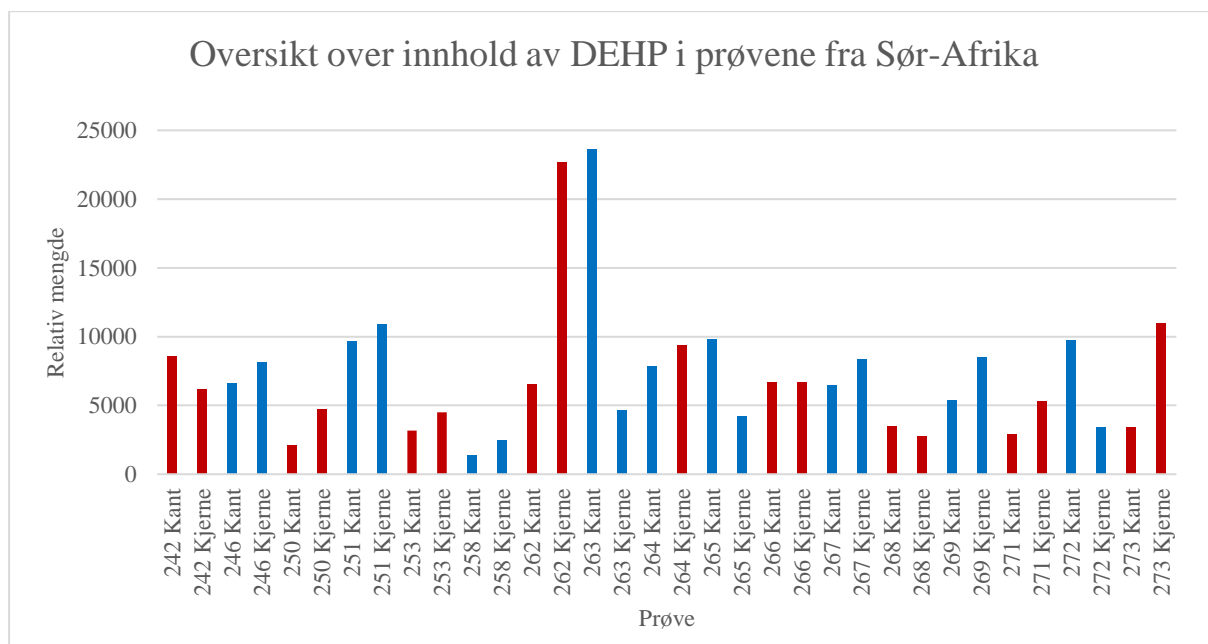
Da det ble valgt ut pellets fra prøvene til analyse med SEM ble det valgt ut pellets med ulik grad av nedbrytning. Pelletene fra prøvene samlet inn i Sør-Afrika viste derfor som forventet generelt flere og tydeligere tegn til nedbrytning enn prøvene tatt i Norge. Variasjon i nedbrytningsgrad stemte godt med forventningene da prøvene funnet i Sør-Afrika vil ha vært utsatt for et varmere klima, og mer UV-stråling som igjen forårsaker fotooksidativ nedbrytning. Fra tidligere var det kjent at polypropylen brytes ned raskere enn polyetylen, men at begge typene polymer var relativt motstandsdyktige for mekanisk nedbrytning [31]. Majoriteten av prøvene samlet inn i Sør-Afrika ble identifisert som PE, men det ble i to prøver identifisert

pellets som besto av PP. Dette skapte en usikkerhet, da pelletene som ble analysert ikke nødvendigvis var representative for prøven de ble hentet fra. Flere av de nedbrutte pelletene hadde i tillegg ikke fulgt samme nedbrytningsmønster som PE og PP tidligere har vist seg å gjøre, så kan det tenkes at de svært nedbrutte pelletene består av en annen polymer [24]. Dette, kombinert med at prøvene samlet inn i Sør-Afrika trolig kommer fra fire ulike utslipp, gjorde at resultatene ikke ga noen tydelig sammenheng mellom tid i miljøet og grad av fysisk nedbrytning.

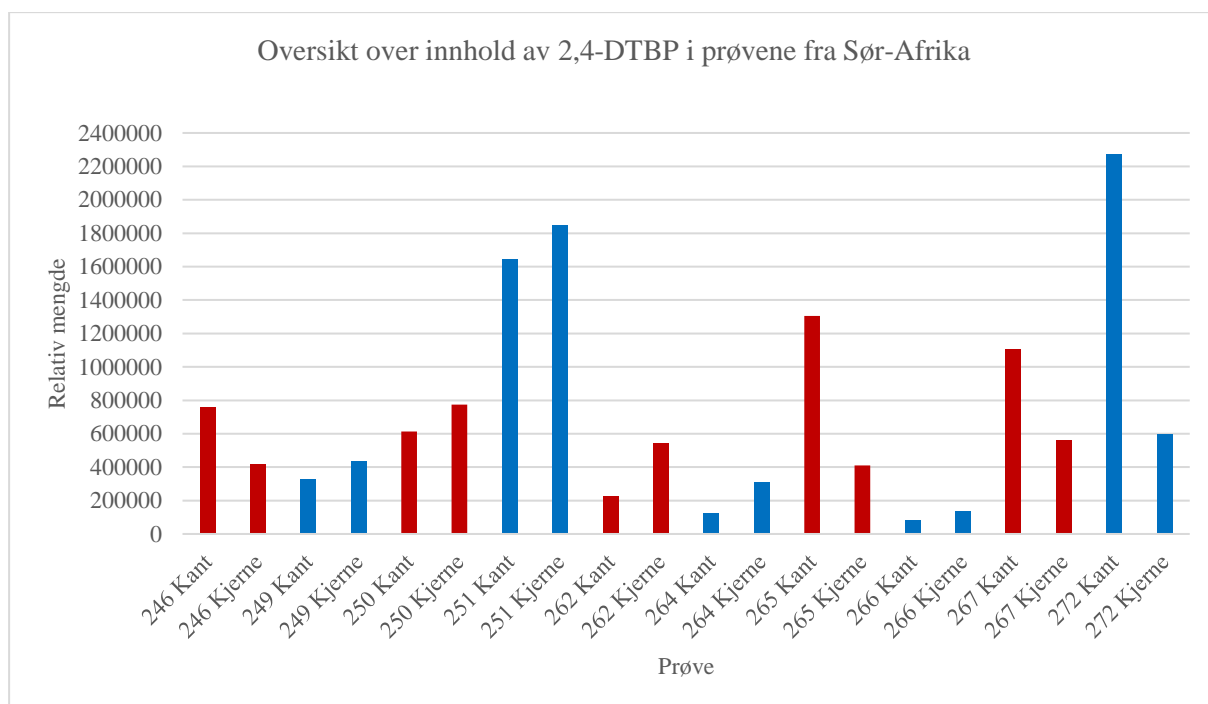
Prøvene som ble samlet inn i Norge viste få og like tegn til nedbrytning for majoriteten av prøvene. Det kunne i en av prøvene observeres at folder i kantene hadde blitt mindre tydeligere enn de var i referansepelleten, men ettersom nedbrytningen var i begrenset omfang var det vanskelig å bedømme om det var kjemisk eller mekanisk nedbrytning. Den kjemiske karakteriseringen identifiserte alle analyserte pellets til å bestå av iPP, og grunnet lite variasjon innad i prøvene kan det med mer sikkerhet antas at det gjelder for de mikroskoperte pelletene også. Resultatene har pekt mot at pelletene samlet inn i Norge kommer fra det aktuelle utslippet i Esbjerg, men mangel på variasjon i nedbrytningsgrad mellom prøvene gjør det også her vanskelig å stadfeste noen sammenheng mellom tid i miljøet og fysisk nedbrytningsgrad.

4.2.3 KJEMISK NEDBRYTNING AV PELLETS I MILJØET

For å undersøke den kjemiske nedbrytningen av pelletene, ble mengden stoff i kjerne- og kantprøvene sammenliknet. Figur 70 viser et stolpediagram med oversikt over relativ mengde DEHP, mens Figur 71 viser tilsvarende plott med relativ mengde 2,4-DTBP i prøvene samlet inn i Sør-Afrika. I figurene er prøvene fargekodet i par, hvor prøvene med både kant og kjerne er representert med dobbel rød – eller dobbel blå stolpe.

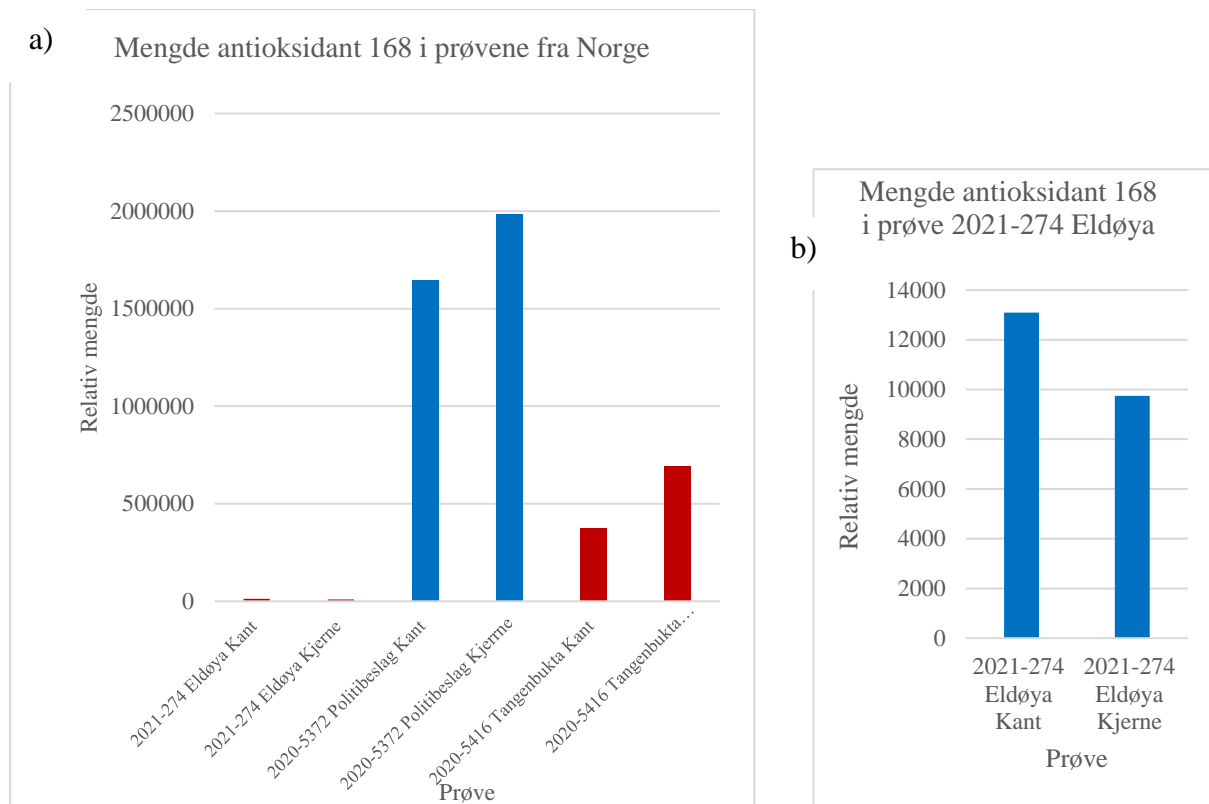


Figur 70: Oversikt over innhold av DEHP i kant- og kjerneprøver fra Sør-Afrika



Figur 71: Oversikt over innhold av 2,4-DTBP i prøvene fra Sør-Afrika

Figur 72a) viser en oversikt over relativ mengde av antioksidant 168 som ble funnet i kant- og kjerneprøver fra pelletene fra Norge, mens Figur 72b) viser et forstørret diagram med innholdet av antioksidant 168 i 2021-274 Eldøya.



Figur 72: Oversikt over innhold av antioksidant 168 i prøvene fra Norge (a), og forstørret oversikt over 2021-274 (b)

Fra Figur 70 og Figur 71 ble det observert at det for flere av prøvene fra Sør-Afrika varierte hvor mye av stoffet som ble detektert i kjernen i forhold til kanten. I prøvene fra Norge ble det også observert variasjon, da det i 2021-5372 Politibeslag og 2021-5416 Tangenbukta ble detektert mer antioksidant 168 i kjernen enn i kanten. I prøve 2021-274 Eldøya ble det derimot detektert mer i kanten enn i kjernen, men denne pelleten inneholdt betraktelig mindre mengder enn i de andre prøvene. Variasjoner i innhold i kjerne og kant kan trolig skyldes utlekking av stoffet til miljøet, eller eventuelt absorpsjon av stoffet fra omliggende miljø. En annen forklaring kan være at stoffet ikke har vært fordelt homogent i pelleten, eller eventuelt feilidentifikasjoner i programmet -hvor det kan ha blitt registrert for mye eller for lite av stoffet i forhold til hva som faktisk var til stede.

5. KONKLUSJON

5.1 Kildesporing

For prøvene fra Sør-Afrika ble pelletene fra prøve 2021-242 Durban coast-1 Jan-Mar 2018 og 2021-243 Durban coast-3 Jan-Mar 2018 regnet som referanseprøver for pellets fra utslippet i Durban. Ved hjelp av pyrolyse-GC-MS, samt analyse av tilsetningsstoffer ved termisk desorpsjon, ble det funnet syv prøver som hadde like resultater som referansene. Det kan derfor antas at disse pelletene stammer fra det samme utslippet. Resultatene fra termisk desorpsjon tyder på at det er minst tre andre utslipp å ta i betraktning. Samtidig må det også tas i betraktning at det for flere av prøvelokasjonene var store variasjoner innad i prøvene, og at det mest sannsynlig er spor av enda flere utslipp.

Når det gjelder pelletene fra norskekysten, var resultatene her mer konsekvente enn de var for prøvene fra Sør-Afrika. Det ble ved hjelp av pyrolyse-GC-MS påvist at samtlige av disse prøvene var isotaktisk polypropylen. Massene til pelletene var tilnærmet lik, og både det fysiske utseende og målene på pelletene var like. Innad i hver prøve hadde også pelletene lik form og farge, og det er rimelig å anta at pelletene som ble undersøkt er representative for hele prøven. Samtlige pellets som ble undersøkt stemte godt overens med referanseprøven fra politibeslaget om bord på Trans Carrier. Det kan derfor med relativt høy sikkerhet fastslås at disse prøvene stammer fra utslippet fra Trans Carrier.

5.2 Nedbryting av pellets

Pelletene samlet inn i Sør-Afrika viste et bredt spekter av nedbrytningsmønstre, med varierende grad av både mekanisk og kjemisk nedbrytning. Tre av pelletene ble diskutert nærmere, og ved sammenlikning med en lite degradert pellet fra 2021-247 RNYC Durban harbour 3.2 16/10-19 viste pelleten fra 2021-265 Port Dunford Northern KZN 19 22/01-20 tydelige tegn til mekanisk nedbrytning i form av hakk og lite tilfeldig nedbrytning. Dette antas å stamme fra slitasje og friksjon mot sand og småstein. De to andre pelletene fra 2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa 07/01-20 og 2021-269 Bike and bean Durban 26 27/01-20 var mer preget av kjemisk nedbrytning. Dette antas å være fotoinitiert oksidativ nedbrytning da kriteriene for de andre variantene ikke ble oppfylt.

Som forventet viste pelletene fra Norge mindre tegn til nedbrytning enn pelletene fra Sør-Afrika, da de hadde vært utsatt for svakere nedbrytende faktorer og over en kortere periode. Pelletene innhentet viste ved sammenlikning med en referansepellet fra 2021-5372 Politibeslag tilsynelatende kun tegn til påbegynt mekanisk nedbrytning. I likhet med for pelletene fra Sør-Afrika, antas den mekaniske nedbrytningen å være et resultat av slitasje og friksjon mot sand og småstein.

Sett i sammenheng med resultatene fra TD- og pyrolyse-GC-MS kan det konkluderes med at de ulike nedbrytningsmønstrene innad i prøvene fra Sør-Afrika er et resultat av at pelletene stammer fra ulike utslipp. Pelletene vil derfor ha tilbrakt varierende mengde tid i det marine miljøet og ha ulik kjemisk sammensetning, som igjen fører til ulikheter i nedbrytningsmønsteret. For prøvene samlet inn Norge kan det konkluderes med at de med høy sannsynlighet stammer fra utslippet i Esbjerg. Dette er basert på at resultatene fra TD- og pyrolyse-GC-MS var like for alle analyserte pellets og samsvarte med referanseprøven fra utslippet. I tillegg til likhet i pelletenes innhold var det lite variasjon i fysiske egenskaper og i utseende innad i prøvene.

5.3 Anbefalinger for videre arbeid

INNLEDENDE ANALYSER OG PY-GC-MS

For å enklere klassifisere pellets i ulike utslipp vil det være gunstig å måle og veie de samme pelletene før de enten går videre til Py-GC-MS eller SEM. Ved å veie og måle samme pellet ville det kunne blitt anslått mer nøyaktig sammenhengen mellom størrelse og vekt. Videre kunne denne sammenhengen blitt knyttet opp mot resultater fra Py-GC-MS. Det ble heller ikke tatt hensyn til tykkelsen på pelletene, hvilket kunne avdekket forskjeller i volum, og gitt et bedre grunnlag for sammenlikning av vekt og størrelse. Dette vil videre kunne tydeliggjøre sammenhenger mellom vekt/størrelse og polymertype med tilsetningsstoffer, og gjøre det enklere å kategorisere pelletene inn i de ulike utslippene. Det vil også være gunstig å undersøke et større utvalg av pellets fra hver prøve for å få et større sammenlikningsgrunnlag, og for å avdekke mer nøyaktig hvor stort mangfoldet innad i en prøve er.

En utfordring i denne oppgaven var at den nedre massegrensen for scanområdet satt til 50 m/z var satt for høyt i massespektroskopien. Derfor ble det vanskeligere å skille mellom stoffer da flere fragmenter av stoffene var like med unntak av før 50 m/z. Dersom det skal analysere flere

plastpellets eller andre mikroplastprøver i fremtiden, anbefales en nedre massegrense på omtrent 25 m/z. Med en lavere grense vil usikkerheten knyttet til flere av identifikasjonene minimeres.

SEM-ANALYSEN: SØR-AFRIKA

Som et utgangspunkt for SEM-analysen ble det valgt ut pellets fra prøvene som visuelt sett så ut til å representere ulike typer nedbrytning, og grad av nedbrytning. Ved å velge pellets med ulikt utseende ble sannsynligheten for at de skulle komme fra Durban-utslippet redusert. Prøvene fra utslippet ville sannsynligvis vært relativt like, både utseendemessig og i grad av nedbrytning, til tross for at prøvene ble samlet inn over en tidsperiode på 22 måneder etter utslippet. Med dette som utgangspunkt ble det ikke forventet at nedbrytningsgrad ville samsvare med tidslinjen fra utslippet til den aktuelle prøven ble samlet inn.

I retrospekt kunne tilnærmingen til gjennomføring av SEM-analysen vært annerledes. Det burde vært et større fokus på å finne representative bilder i litteraturen av hvordan PE ville bli nedbrutt av ulike nedbrytningsmekanismer over tid, for å så se etter pellets i de ulike prøvene som samsvarte med dette.

SEM-ANALYSEN: NORGE

Etttersom det var referanseprøver fra utslippet i Esbjerg å sammenlikne med, kunne det konkluderes med at pelletene som ble analysert med rimelig høy sikkerhet kom fra utslippet. Det ble ikke oppdaget store variasjoner i nedbrytningsgrad på pelletene som var samlet inn. Alle prøvene som ble sett nærmere på i SEM viste kun tegn til mekanisk degradering, og det var i begrenset omfang. Det vil trolig derfor vise seg å bli stadig mer degraderte prøver som samles inn fremover, og dette vil kunne tjene som verdifull representasjon av degradering av polypropylen i marint miljø over tid.

Det kan eventuelt vurderes å benytte en annen metode for klassifisering og analyse av nedbrytningsgrad. Under litteratursøk kom det frem at infrarød (IR) spektroskopi har vist seg å være både økonomisk og pålitelig til klassifisering av polymernedbrytning [89]. Denne analysemetoden kan benyttes både til kvalitativ og kvantitativ analyse av nedbrytningsprodukter, og kan derfor være mer hensiktsmessig for å undersøke nedbrytning mer spesifikt [89].

REFERANSER

1. SINTEF. *FORTTRAN*. 2020; Available from: <https://www.sintef.no/prosjekter/2019/fortran/>.
2. ITOPF, J.B., *Durban Nurdle Spill, 2017*. 2021, ITOPF.
3. Kystverket. *Trans Carrier*. 2020; Available from: <https://www.kystverket.no/Beredskap/aksjoner/Arkiv-over-aksjoner/trans-carrier/>.
4. Ter Halle, A., et al., *To what extent are microplastics from the open ocean weathered?* *Environ Pollut*, 2017. **227**: p. 167-174.
5. Bruice, P.Y., *Synthetic polymers*, in *Essential Organic Chemistry*. 2016, Pearson: Essex. p. 527-537.
6. Debbie, J.W., et al., *Macroplastic pollution in freshwater environments: Focusing public and policy action*. *Science of The Total Environment*, 2020. **704**: p. 135242.
7. Anumol, T. *Micro- and Nanoplastics: A Deep Dive into a Global Issue*. 2019; Available from: <https://www.agilent.com/content/dam/about/newsroom/media-room/microplastics/micro-nanoplastics-backgrounder.pdf>.
8. *Polyolefiner*. 2009 [cited 2021 21. april]; Available from: <https://snl.no/polyolefiner>.
9. *ChemDraw*.
10. Biron, M. and O. Marichal, *Detailed Accounts of Thermoplastic Resins*, in *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*. 2012, Jordon Hill: Elsevier Science & Technology Books: Jordon Hill.
11. Chamas, A., et al., *Degradation Rates of Plastics in the Environment*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020. **8**(9): p. 3494-3511.
12. Baheti, P. *How Is Plastic Made? A Simple Step-By-Step Explanation*.
13. Gahleitner, M. and C. Paulik, *Polypropylene*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. p. 1-44.
14. Boor, J., *Ziegler-Natta catalysts and polymerizations*. 1979, New York: Academic Press.
15. Kaminsky, W., *Metallocenes*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
16. Jeremic, D., *Polyethylene*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. p. 1-42.
17. *Polyethylene (PE)* [cited 2021 27. Januar]; Available from: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic>.
18. *Introduction to Ziegler-Natta polymerization*. 2010 [cited 2021 7. mai]; Available from: https://www.semanticscholar.org/paper/INTRODUCTION-TO-ZIEGLER-NATTA-POLYMERIZATION-1.1-TO/8d0038cf0b4725ceca9e24e62daca08a7e580524?fbclid=IwAR1Nds13sMxvpIyczT5e6dFY0EPn3_JhghgkRE1dhPe06UcDezK0aXpbMSc#references.
19. Vasile, C., M. Pascu, and L. Rapra Technology, *Practical guide to polyethylene*. 2005, RAPRA Technology: Shrewsbury.
20. Malpass, D.B. and E.I. Band, *Introduction to industrial polypropylene : properties, catalysts, processes*. 2012, Scrivener ; Wiley: Salem, Mass. :, Hoboken, N.J.
21. Rodrigues, A., et al., *Colonisation of plastic pellets (nurdles) by E. coli at public bathing beaches*. *Mar Pollut Bull*, 2019. **139**: p. 376-380.
22. Boucher, J. and D. Friot, *Primary microplastics in the oceans: a global evaluation of sources*. 2017: Iucn Gland, Switzerland.
23. D.W. Van Krevelen, K.T.N., *Chemical Degradation*, in *Properties of Polymers (Fourth Edition)*. 2009. p. 779-786.
24. Song, Y.K., et al., *Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type*. *Environ Sci Technol*, 2017. **51**(8): p. 4368-4376.

25. Al-Ali AlMa'adeed, M. and I. Krupa, *Polyolefin Compounds and Materials : Fundamentals and Industrial Applications*. 2016, Springer International Publishing : Imprint: Springer: Cham. p. 285 - 314.
26. Bahl, S., et al., *Biodegradation of plastics: A state of the art review*. Materials Today: Proceedings, 2021. **39**: p. 31-34.
27. Sørensen, A.M.B.L., *Microplastic Fate and Impacts in the Environment*, in *Handbook of Microplastics in the Environment*. 2020, Springer Nature Switzerland.
28. Gewert, B., M.M. Plassmann, and M. MacLeod, *Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment*. Environmental Science: Processes & Impacts, 2015. **17**(9): p. 1513-1521.
29. Acebo, C., et al., *Polymer Additives*, in *Polymer Engineering*. 2017, De Gruyter: Berlin ,Boston. p. 139-159.
30. McKeen, L.W., *Introduction to the Weathering of Plastics*, in *The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*. 2013. p. 17-41.
31. Song, Y.K., et al., *Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type*. Environ. Sci. Technol, 2017. **51**(8): p. 4368-4376.
32. Pelzl, B., R. Wolf, and B.L. Kaul, *Plastics, Additives*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. p. 1-57.
33. Skoog, D.A., West, D. M., Holler, F. J. og Crouch, S. R. , *Molecular Absorption Spectrometry*, in *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 2014. p. 722-759.
34. Grassie, N. and G. Scott, *Photo-degradation*, in *Polymer degradation & stabilisation*. 1985, Cambridge University Press: Cambridge. p. 68 - 85.
35. Grassie, N. and G. Scott, *Thermal degradation*, in *Polymer degradation & stabilisation*. 1985, Cambridge University Press: Cambridge. p. 17 - 67.
36. Grassie, N. and G. Scott, *Oxidation of polymers*, in *Polymer degradation & stabilisation*. 1985, Cambridge University Press: Cambridge. p. 86 - 85.
37. Speight, J.G., *Hydrolysis*, in *Reaction Mechanisms in Environmental Engineering* 2018.
38. Anthony, L.A., *Microplastics in the marine environment*. Marine Pollution Bulletin, 2011. **62**(8): p. 1596-1605.
39. Talvitie, J., et al., *Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies*. Water Res, 2017. **123**: p. 401-407.
40. Miljødirektoratet. *Miljødirektoratets overordnede vurdering av kilder og tiltak mot mikroplast- utdypende notat*. Available from: <https://www.regjeringen.no/contentassets/57531d6df37b4f53b0e8318caf55d3f5/miljo-direktoratets-overordnede-vurdering-av-kilder-og-tiltak-mot-mikropl....pdf>.
41. Lisbet Sørensen, K.A., *Identifikasjon av plastpellets i forbindelse med aksjon Trans Carrier*. 2020.
42. Booth, A.M. and C. Halsband, *Ecological Impacts of Particulate Plastics in Marine Ecosystems*, in *Particulate Plastics*. 2020.
43. Walters, P., D.F. Cadogan, and C.J. Howick, *Plasticizers*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. p. 1-27.
44. Hahladakis, J.N., et al., *An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling*. Journal of hazardous materials, 2018. **344**: p. 179-199.
45. ThermoFisher *Transmission Electron Microscopy vs Scanning Electron Microscopy*. Summary of the main differences between a SEM and a TEM, 2020.
46. Holtebekk, T. and T. Holtsmark *Mikroskop*. 2020.

47. Khursheed, A., *Scanning electron microscope optics and spectrometers*. 2011, World Scientific Pub. Co.: Singapore ;, Hackensack, N.J. Australia, M. *Scanning Electron Microscope*. 2020.
48. Saville Bradbury, D.C.J., Brian J. Ford *Scanning electron microscope*. 2019.
49. Kriete, A., et al., *Microscopy*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
50. Kutchko, B.G. and A.G. Kim, *Fly ash characterization by SEM–EDS*. Fuel (Guildford), 2006. **85**(17): p. 2537-2544.
51. Fjellvåg, H., *Elektronmikroskop*. 2019, Store norske leksikon: snl.no.
52. Nakakoudis, A. *What is SEM? Scanning Electron Microscopy Explained*. 2019 [cited 2021; Available from: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/>].
53. Wüthrich, R. and V. Fascio, *Machining of non-conducting materials using electrochemical discharge phenomenon—an overview*. International journal of machine tools & manufacture, 2005. **45**(9): p. 1095-1108.
54. Luyk, E. *Sputter Coating for SEM: How This Sample Preparation Technique Assists Your Imaging*. 2019 26.12.2019 [cited 2021 19.03]; Available from: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/sputter-coating-for-sem-how-this-sample-preparation-technique-assists-your-imaging/>.
55. Luyk, E., *Sputter Coating for SEM: How This Sample Preparation Technique Assists Your Imaging*. 2019: ThermoFischer
56. Ettre, L., *Nomenclature for chromatography (IUPAC Recommendations 1993)*. Pure and Applied Chemistry, 1993. **65**(4): p. 819-872.
57. Lundanes, E., L. Reubsaet, and T. Greibrokk, *General Concepts*, in *Chromatography : basic principles, sample preparations and related methods*. 2014, Wiley-VCH: Weinheim. p. 1-15.
58. Lundanes, E., L. Reubsaet, and T. Greibrokk, *Gas Chromatography*, in *Chromatography : basic principles, sample preparations and related methods*. 2014, Wiley-VCH: Weinheim. p. 17-45.
59. Evers, R., *Development of a Liquid Chromatography Ion Trap Mass Spectrometer Method for Clinical Drugs of Abuse Testing with Automated On-Line Extraction Using Turbulent Flow Chromatography*. 2014.
60. West, D.M., et al., *Gas Chromatography*, in *Fundamentals of analytical chemistry*. 2014, Brooks/Cole Cengage Learning: Boston. p. 887-909.
61. Poole, C.F., *Gas chromatography*. 2012, Elsevier: Amsterdam ;, Boston.
62. West, D.M., et al., *Mass Spectrometry*, in *Fundamentals of analytical chemistry*. 2014, Brooks/Cole Cengage Learning: Boston.
63. Lundanes, E., L. Reubsaet, and T. Greibrokk, *Mass Spectrometry*, in *Chromatography : basic principles, sample preparations and related methods*. 2014, Wiley-VCH: Weinheim. p. 32-34.
64. Santoiemma, G. *Recent methodologies for studying the soil organic matter*. 2017 Available from: https://www.researchgate.net/figure/Quadrupole-mass-spectrometer-Diagram-of-instrument-operation_fig1_325825244.
65. Lieshout, M.v., H.-G. Janssen, and C. Cramers *Combined Thermal-Desorption and Pyrolysis GC Using a PTV-Injector. Part I: Theory and Practicle aspects*. 1996.
66. Tsuge, S., H. Ohtani, and C. Watanabe, *Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers : pyrograms, thermograms and MS of pyrolyzates*. 2011, Elsevier: Amsterdam ;, Boston.
67. Sandra, P.J.F., *Gas Chromatography*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
68. Elgert, K.-F., *Plastics, Analysis*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- 69.

70. Van Lieshout, M., H. Janssen, and C. Cramers. *Combined Thermal-Desorption and Pyrolysis GC Using a PTV Injector Part I: Theory and Practicle Aspects*. in *INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CAPILLARY CHROMATOGRAPHY*. 1996. Citeseer.
71. Akoueson, F., et al., *Identification and quantification of plastic additives using Pyrolysis-GC/MS: a review*. *Science of the Total Environment*, 2021: p. 145073.
72. West, D.M., et al., *Random Errors in chemical analysis*, in *Fundamentals of analytical chemistry*. 2014, Brooks/Cole Cengage Learning: Boston. p. 93-122.
73. Frontier laboratories. *Phtalate-Free Quartz wool*. [cited 2021 16. Mai]; Available from: https://www.frontier-lab.com/assets/file/catalogue/Quartz_wool_E.pdf.
74. Agilent Technologies, *Agilent MassHunter Workstation Software Qualitative Analysis*. 2012: Agilent Analysis.
75. Agilent Technologies, *Agilent Masshunter Workstation Software Unknown Analysis* 2014: Agilent.com.
76. Soultions, A. *The NIST 20 Mass Spectral Library*. Available from: <https://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm?fbclid=IwAR2uW2XJXOuibXfuAaq0KXgr8SMHL26Ar23OwrbLZfVvPuOXEsTSHptBqiJY>.
77. MicroscopeWorld. *Infinity Analyze Software Capabilities*. [cited 2021 07.05]; Available from: https://www.microscopeworld.com/t-infinity_analyze_software.aspx.
78. Rosvold, K.A., *Skyvelære*, in *Store norske leksikon*. 2021.
79. Information, N.C.f.B., *PubChem Compound Summary for CID 192197, Hexestrol*. 2021: PubChem.
80. Biermann, U., A. Jungbauer, and J.O. Metzger, *Esters of maleinized fatty compounds as plasticizers*. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2012. **114**(1): p. 49-54.
81. National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 8343, Bis(2-ethylhexyl) phthalate*. 2021 [cited 2021 5. mai]; Available from: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bis_2-ethylhexyl_phthalate.
82. Information, N.C.f.B., *PubChem Compound Summary for CID 6781, Diethy phtalate*. 2021.
83. Lee, S., *Phenol, 2,4-Bis(1,1-Dimethylethyl)-, 1,1',1''-Phosphite*, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*.
84. BASF *Irgafos 168 Hydrolytically stable phosphite processing stabilizer*. 2010.
85. National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 8064, 1,4-Butanediol*. 2021; Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1%2C4-butanediol>.
86. National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 7311, 2,4-Di-tert-butylphenol*. 2021 [cited 2021 5.mai]; Available from: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_4-Di-tert-butylphenol.
87. Rui, Y., Z. Jiaohong, and L. Ying, *Oxidative degradation products analysis of polymer materials by pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry*. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. **98**(12): p. 2466-2472.
88. Michael, N., *3 - Degradation of Plastics in the Marine Environment*. *Plastics Design Library*, 2017: p. 127-142.
89. Beltrán-Sanahuja, A., et al., *Monitoring polymer degradation under different conditions in the marine environment*. *Environ Pollut*, 2020. **259**: p. 113836.

VEDLEGG:

Vedleggsliste

- Vedlegg 1: Relevante beregninger
- Vedlegg 2: Målinger
- Vedlegg 3: Bilder fra SEM og lysmikroskop
- Vedlegg 4: Standard-pyrogrammer og tilhørende data
- Vedlegg 5: Pyrogrammer og innholdsliste fra TD/Py-GC-MS
- Vedlegg 6: Bruksanvisninger
- Vedlegg 7: Risikovurdering
- Vedlegg 8: Populærvitenskapelig artikkel

Vedlegg 1: Relevante beregninger

Beregningseksempel på standardavvik for masse:

Her benyttes massedataene for prøve 2021-242 (vedlegg 2)

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Hvor s er empirisk standardavvik, x_i er massen av en enkelt prøve, \bar{x} er gjennomsnittsmassen og N er antallet prøver

$$x_1 = 24,91 \text{ mg}$$

$$x_2 = 31,29 \text{ mg}$$

$$x_3 = 22,36 \text{ mg}$$

$$x_4 = 22,43 \text{ mg}$$

$$x_5 = 24,03 \text{ mg}$$

$$x_6 = 22,88 \text{ mg}$$

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6}{6} = 24,65 \text{ mg}$$

$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_3 - \bar{x})^2 + (x_4 - \bar{x})^2 + (x_5 - \bar{x})^2 + (x_6 - \bar{x})^2}{5}}$$

$$s = \sqrt{\frac{0,26^2 + 6,64^2 + (-2,29)^2 + (-2,22)^2 + (-0,62)^2 + (-1,77)^2}{5}}$$

$$s = \sqrt{\frac{0,068 + 44,1 + 5,24 + 4,93 + 0,38 + 3,13}{5}} = \sqrt{\frac{57,9}{5}} = \sqrt{11,6} = 3,40$$

$$s_{mean} = \frac{3,40}{\sqrt{6}} = 1,39$$

Beregningseksempel på standardavvik for akseratio:

Bruker her også resultatene fra prøve 2021-242

$$x_1 = \frac{5,3}{5,11} = 1,04$$

$$x_2 = \frac{4,87}{4,74} = 1,03$$

$$x_3 = \frac{5,02}{4,98} = 1,01$$

$$x_4 = \frac{5,01}{4,43} = 1,13$$

$$x_5 = \frac{4,98}{4,77} = 1,04$$

$$x_6 = \frac{4,85}{4,71} = 1,03$$

$$\bar{x} = \frac{1,04 + 1,03 + 1,01 + 1,13 + 1,04 + 1,03}{6} = 1,05$$

Benytter formelen for empirisk standardavvik

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

$$s = \sqrt{\frac{(-0,01)^2 + (-0,02)^2 + (-0,04)^2 + (0,08)^2 + (-0,01)^2 + (-0,02)^2}{5}}$$

$$s = \sqrt{\frac{0,009}{5}} = \sqrt{0,0018} = 0,04$$

$$s_{mean} = \frac{s}{\sqrt{N}} = \frac{0,04}{\sqrt{6}} = 0,02$$

Beregningseksempel på normalisering av areal:

Normalisering av toppen for 2,4 ditertbutylphenol i 2020-5372 Politibeslag kjerne. All data er hentet fra tabell 13 i vedlegg 2

$$\text{Normalisert areal} = \frac{\text{areal}}{m} = \frac{134590}{0,15} = 897266$$

Vedlegg 2: Målinger og statistikk

MÅLINGER AV MASSE:

Tabell 6: Oversikt over målinger av masse på pelletene fra Sør-Afrika

SINTEF-ID	Prøvelokasjon	m1 [mg]	m2 [mg]	m3 [mg]	m4 [mg]	m 5 [mg]	m 6 [mg]	Gjennomsnitt	Standardavvik
2021-242	Durban coast -1	24,91	31,29	22,36	22,43	24,03	22,88	25	1
2021-243	Durban coast -3	26,94	20,12	23,24	24,95	22,87	23,03	23,5	0,9
2021-244	RNYC Durban harbour 2	26,20	23,27	34,64	23,39	23,05	50,24	26	2
2021-245	RNYC Durban harbour 2	27,35	29,95	31,87	28,75	41,36	28,77	31	2
2021-246	RNYC Durban harbour 3.1	21,59	23,37	33,41	21,52	19,18	22,15	24	2
2021-247	RNYC Durban harbour 3.2	19,02	22,24	31,15	22,61	28,62	24,64	25	2
2021-248	RNYC Durban harbour 3.3	26,56	26,76	36,10	27,68	28,88	29,34	29	1
2021-249	Bayhead Durban harbour 7	26,15	26,39	30,43	25,23	23,62	18,30	25	2
2021-250	Bluff yacht club 9.1	27,82	28,67	24,45	39,27	20,53	16,56	26	3
2021-251	Bluff yacht club 9.2	30,74	24,74	23,03	33,38	23,65	31,09	28	2
2021-252	Blythedale beach north KZN								
2021-253	Blythedale beach north KZN 13	22,79	23,36	22,93	24,45	23,78	22,21	23,3	0,3
2021-254	Suncoast beach SIR 1 14								
2021-255	Suncoast beach SIR 2 14	7,04						7,04	
2021-256	Suncoast beach SIR 1 15 Sphamandla	18,14						18,14	
2021-257	Suncoast beach SIR 2 15 Sphamandla	22,43						22,43	
2021-258	Suncoast beach S2R1 16.1 Pretty	22,79	9,55					16	7
2021-259	Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty	23,86	23,96					23,91	0,05
2021-260	Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa	26,98	19,07	29,82	23,42			25	2
2021-261	Suncoast beach S2R2 16.2 Mandisa	11,85						11,85	
2021-262	Balito 17	22,99	21,98	23,47	23,31	22,70	23,12	22,9	0,2
2021-263	Amatikhulu-Northern KZN 18	20,71	20,93	20,38	23,45	19,83	22,95	21,4	0,6
2021-264	Amatikhulu-Northern KZN 33	26,86	20,30					24	3

2021-265	Port Dunford Northern KZN 19	18,86	22,86	23,94	27,35	30,69		25	2
2021-266	Richards bay Northern KZN 20	15,14	14,9					15,0	0,1
2021-267	Umzumbe Hibberdene Southern KZN 21	26,29	27,33	24,12	24,37	21,59	23,18	24,5	0,9
2021-268	Ushaka/vetches-Durban 25	23,86	25,02	25,15	21,15	21,63	25,15	23,7	0,8
2021-269	Bike and bean Durban 26	19,86	25,15	21,47	21,38	35,28	43,18	28	4
2021-270	RNYC- Durban harbour 27	22,62	18,17	22,91	22,44	23,74	24,08	22,3	0,9
2021-271	Balito- Northern KZN 28	21,98	24,32	20,48	21,07	20,38	22,13	21,7	0,6
2021-272	Cola beach sedgefield WC	34,92	32,05	33,95	32,36	32,72	34,96	33,5	0,5
2021-273	Tinley manor- Northern KZN 30	25,34	23,18	20,44	20,34	23,56	22,59	22,6	0,8

Tabell 7: Oversikt over målinger av masse på pellets fra Norge

SINTEF-ID	Prøvelokasjon	m1 [mg]	m2 [mg]	m3 [mg]	m4 [mg]	m5 [mg]	m6 [mg]	Gjennomsnitt	Standard-avvik
2020-5372	Politibeslag	21,51	28,64	23,83	23,47	20,38	21,05	23	1
2020-5416	Tangenbukta, TISLER, Ruud+Liljefors	32,88	21,26	20,65	23,82	26,07	19,39	24	2
2020-6033	Arendal kommune	32,70	21,61	22,01	23,53	23,98	22,55	24	2
2020-6154	Skjedy, Østfold	18,33	29,80	22,67	23,57	21,18	19,03	22	2
2021-274	Eldøya	25,92	21,10	22,99	25,54	20,75	15,45	22	2

MÅLINGER AV STØRRELSE

Tabell 8: Oversikt over målinger av størrelse på pellets fra Sør-Afrika

SINTEF-ID	Prøvelokasjon	Prøve 1		Prøve 2		Prøve 3		Prøve 4		Prøve 5		Prøve 6	
		Akse 1	Akse 2	Akse 1	Akse 2	Akse 1	Akse 2	Akse 1	Akse 2	Akse 1	Akse 2	Akse 1	Akse 2
2021-242	Durban coast -1	5,3	5,11	4,87	4,74	5,02	4,98	5,01	4,43	4,98	4,77	4,85	4,71
2021-243	Durban coast -3	4,98	4,72	5	4,97	4,82	4,78	4,98	4,75	4,75	4,66	5,04	4,73
2021-244	RNYC Durban harbour 2	4,76	4,69	5,17	5,04	4,71	4,24	5,15	4,48	4,54	4,2	4,83	4,58
2021-245	RNYC Durban harbour 2	4,64	4,46	4,96	4,34	4,77	4,74	4,85	4,69	5,32	4,61	5,11	4,9
2021-246	RNYC Durban harbour 3.1	4,37	4,05	5,05	4,21	4,45	4,180	4,6	4,07	4,76	4,67	4,74	4,23
2021-247	RNYC Durban harbour 3.2	4,86	4,71	4,14	4,03	4,41	4,01	4,81	4,55	4,86	4,71	4,72	4,67
2021-248	RNYC Durban harbour 3.3	4,78	3,65	4,91	4,05	4,84	4,14	4,46	4,37	4,81	4,53	3,94	3,78
2021-249	Bayhead Durban harbour 7	4,96	4,72	4,84	4,48	5,12	4,59	5,16	4,88	5,04	4,89	5,12	4,5
2021-250	Bluff yacht club 9.1	5,38	4,9	4,81	4,42	4,86	4,79	4,99	4,96	4,98	4,77	5,3	4,87
2021-251	Bluff yacht club 9.2	4,88	4,53	5,07	4,61	5,14	4,85	4,85	4,46	4,98	4,66	4,79	4,5
2021-252	Blythedale beach north KZN												
2021-253	Blythedale beach north KZN 13	4,98	4,19	4,91	4,35	4,84	4,81	4,9	4,75	4,9	4,71	4,89	4,68
2021-259	Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty	4,71	3,50	4,52	3,96	4,77	3,46						
2021-260	Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa	3,92	4,01	4,24	4,1	5,08	4,49	4,19	3,86	4,74	4,13		
2021-261	Suncoast beach S2R2 16.2 Mandisa												
2021-262	Balito 17	4,92	4,81	4,92	4,41	4,78	4,68	4,97	4,48	4,44	3,71	3,48	3,09
2021-263	Amatikhulu-Northern KZN 18	4,71	4,62	4,89	4,65	4,9	4,74	4,87	4,68	5,09	4,28	5,14	4,61
2021-264	Amatikhulu-Northern KZN 33	4,63	4,62										
2021-265	Port Dunford Northern KZN 19	4,92	4,3	4,79	4,77	4,9	4,67						
2021-266	Richards bay Northern KZN 20	3,85	3,8										
2021-267	Umzumbe Hibberdene Southern KZN 21	4,04	3,95	5,1	4,17			5,29	4,42	4,11	3,76	4,28	3,71
2021-268	Ushaka/vetches-Durban 25	4,87	4,66	4,7	4,67			4,93	4,57	4,89	4,21	5,14	4,49
2021-269	Bike and bean Durban 26	5,02	4,89	4,72	4,69			4,83	4,49	4,57	4,23	4,88	4,63
2021-270	RNYC- Durban harbour 27	4,32	3,92	4,76	4,47			4,05	4,04	3,99	3,68	4,18	3,31
2021-271	Balito- Northern KZN 28	4,94	4,71	4,84	4,61			4,52	4,66	4,78	4,59		
2021-272	Cola beach sedgefield WC	4,94	3,94	4,78	3,89			4,95	4,08	4,92	3,89	4,85	4,08
2021-273	Tinley manor- Northern KZN 30	4,81	4,65	4,74	4,69			4,99	4,91	4,78	4,67	4,75	4,55

Tabell 9: Gjennomsnittlig ratio mellom akse 1 og akse 2 for pelletene, gjennomsnitt for prøvelokasjon og standardavvik for prøvene fra Sør-Afrika

SINTEF-ID	Akse 1/Akse 2						Snitt prøveratio	Standardavvik
	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve 5	Prøve 6		
2021-242	1,04	1,03	1,01	1,13	1,04	1,03	1,05	0,02
2021-243	1,06	1,01	1,01	1,05	1,02	1,07	1,03	0,01
2021-244	1,01	1,03	1,11	1,15	1,08	1,05	1,07	0,02
2021-245	1,04	1,14	1,01	1,03	1,15	1,04	1,07	0,03
2021-246	1,08	1,20	1,06	1,13	1,02	1,12	1,10	0,03
2021-247	1,03	1,03	1,10	1,06	1,03	1,01	1,04	0,01
2021-248	1,31	1,21	1,17	1,02	1,06	1,04	1,14	0,05
2021-249	1,05	1,08	1,12	1,06	1,03	1,14	1,08	0,02
2021-250	1,10	1,09	1,01	1,01	1,04	1,09	1,06	0,02
2021-251	1,08	1,10	1,06	1,09	1,07	1,06	1,08	0,01
2021-253	1,19	1,13	1,01	1,03	1,04	1,04	1,07	0,03
2021-259	1,35	1,14	1,38				1,29	0,07
2021-260	0,98	1,03	1,13	1,09	1,15		1,08	0,03
2021-262	1,02	1,12	1,02	1,11	1,20	1,13	1,10	0,03
2021-263	1,02	1,05	1,03	1,04	1,19	1,11	1,07	0,03
2021-264	1,00						1,00	
2021-265	1,14	1,00	1,05				1,07	0,04
2021-266	1,01						1,01	
2021-267	1,02	1,22	1,20	1,20	1,09	1,15	1,15	0,03
2021-268	1,05	1,01	1,11	1,08	1,16	1,14	1,09	0,02
2021-269	1,03	1,01	1,08	1,08	1,08	1,05	1,05	0,01
2021-270	1,10	1,06	1,12	1,00	1,08	1,26	1,11	0,04
2021-271	1,05	1,05	1,05	0,97	1,04		1,03	0,02
2021-272	1,25	1,23	1,23	1,21	1,26	1,19	1,23	0,01
2021-273	1,03	1,01	1,01	1,02	1,02	1,04	1,02	0,01

Tabell 10: Oversikt over størrelsesmålinger for pellets fra Norge

SINTEF-ID	Prøvelokasjon	Prøve 1		Prøve 2		Prøve 3		Prøve 4		Prøve 5		Prøve 6	
		Akse 1	Akse 2	Akse 1	Akse 2	Akse 1	Akse 2	Akse 1	Akse 2	Akse 1	Akse 2	Akse 1	Akse 2
2020-5372	Politibeslag	4,53	3,86	4,29	3,98	4,59	3,89	4,48	3,94	4,47	3,85	4,52	3,94
2020-5416	Tangenbukta, TISLER, Ruud+Liljefors	4,56	3,95	4,37	4,13	4,44	3,87	4,2	4,2	4,37	4,17	3,99	4,39
2020-6033	Arendal kommune	4,5	4,15	4,45	4,00	4,58	4,01	4,59	4,03	4,82	4,01	4,75	4,42
2020-6154	Skjeøy, Østfold	4,39	3,7	4,38	3,74	4,49	4,08	4,51	4,16	4,71	4,04	4,41	3,84
2021-274	Eldøya	4,04	3,55	4,45	3,9	4,73	4,11	4,68	3,97	4,42	4,18	4,6	3,84
2021-2118	Merraponna, Østfold	4,91	4,29	4,47	4,03	4,66	3,82	4,57	3,99	4,42	3,79	4,44	4,11

Tabell 11: Gjennomsnittlig ratio mellom akse 1 og akse 2 for pelletene, gjennomsnitt for prøvelokasjon og standardavvik for prøvene fra Norge

SINTEF-ID	Akse 1/Akse 2						Snitt prøveratio	Standardavvik
	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3	Prøve 4	Prøve 5	Prøve 6		
2020-5372	1,17	1,08	1,18	1,14	1,16	1,15	1,15	0,02
2020-5416	1,15	1,06	1,15	1,00	1,05	1,10	1,08	0,02
2020-6033	1,08	1,11	1,14	1,14	1,20	1,07	1,13	0,02
2020-6154	1,19	1,17	1,10	1,08	1,17	1,15	1,14	0,02
2021-274	1,14	1,14	1,15	1,18	1,06	1,20	1,14	0,02
2021-2118	1,14	1,11	1,22	1,15	1,17	1,08	1,14	0,02

Kontrollmålinger:

Sør-Afrika:

KONTROLLMÅLINGER 2021-244 RNYC Durban harbour 2	Akse 1 [mm]	Akse 2 [mm]	Ratio Akse 1/Akse 2
Måling 1	5,17	5,04	1,03
Måling 2	5,04	4,84	1,04
Måling 3	5,03	4,66	1,08
Måling 4	5,06	4,66	1,09
Måling 5	4,99	4,77	1,05
Måling 6	5,06	4,69	1,08
Standardavvik	0,06	0,15	
Gjennomsnitt	5,06	4,78	1,06
Relativt standardavvik	1,20	3,08	

KONTROLLMÅLINGER 2021-253 Blythedale beach north KZN 13	Akse 1 [mm]	Akse 2 [mm]	Ratio Akse 1/Akse 2
Måling 1	4,91	4,35	1,13
Måling 2	4,76	4,29	1,11
Måling 3	4,57	4,34	1,05
Måling 4	4,64	4,37	1,06
Måling 5	4,64	4,43	1,05
Måling 6	4,77	4,38	1,09
Standardavvik	0,12	0,05	
Gjennomsnitt	4,72	4,36	1,08
Relativt standardavvik	1,45	1,98	

KONTROLLMÅLINGER 2021-245 RNYC Durban harbour 2	Akse 1 [mm]	Akse 2 [mm]	Ratio Akse 1/Akse 2
Måling 1	4,96	4,34	1,14
Måling 2	4,92	4,23	1,16
Måling 3	4,95	4,41	1,12
Måling 4	4,95	4,39	1,13
Måling 5	4,93	4,39	1,12
Måling 6	4,98	4,33	1,15
Standardavvik	0,02	0,07	
Gjennomsnitt	4,95	4,35	1,14
Relativt standardavvik	0,43	1,51	

KONTROLLMÅLINGER 2021-262 Balito 17	Akse 1 [mm]	Akse 2 [mm]	Ratio Akse 1/Akse 2
Måling 1	4,53	3,80	1,19
Måling 2	4,48	3,90	1,15
Måling 3	4,54	3,93	1,16
Måling 4	4,48	3,73	1,20
Måling 5	4,53	3,75	1,21
Måling 6	4,52	3,80	1,19
Standardavvik	0,03	0,08	
Gjennomsnitt	4,51	3,82	1,18
Relativt standardavvik	1,99	2,19	

KONTROLLMÅLINGER 2021-269 Bike and bean Durban 26	Akse 1 [mm]	Akse 2 [mm]	Ratio Akse 1/Akse 2
Måling 1	4,48	3,20	1,40
Måling 2	4,37	3,34	1,31
Måling 3	4,51	3,18	1,42
Måling 4	4,54	3,20	1,42
Måling 5	4,55	3,19	1,43
Måling 6	4,48	3,28	1,37
Standardavvik	0,06	0,06	
Gjennomsnitt	4,49	3,23	1,39
Relativt standardavvik	1,45	1,98	

KONTROLLMÅLINGER 2021-270 RNYC- Durban harbour 27	Akse 1 [mm]	Akse 2 [mm]	Ratio Akse 1/Akse 2
Måling 1	4,13	3,79	1,09
Måling 2	4,04	4,02	1,00
Måling 3	4,10	3,84	1,07
Måling 4	4,24	3,85	1,10
Måling 5	4,21	3,82	1,10
Måling 6	4,24	3,93	1,08
Standardavvik	0,08	0,09	
Gjennomsnitt	4,16	3,88	1,07
Relativt standardavvik	1,99	2,19	

Norge:

KONTROLLMÅLINGER 2021-5372 Politibeslag	Akse 1 [mm]	Akse 2 [mm]	Ratio Akse 1/Akse 2
Måling 1	4,45	3,75	1,19
Måling 2	4,45	3,73	1,19
Måling 3	4,19	3,78	1,11
Måling 4	4,41	3,82	1,15
Måling 5	4,20	3,81	1,10
Måling 6	4,27	3,74	1,14
Standardavvik	0,12	0,04	
Gjennomsnitt	4,33	3,77	1,15
Relativt standardavvik	2,83	1,00	

KONTROLLMÅLINGER 2021-5416 Tangenbukta	Akse 1 [mm]	Akse 2 [mm]	Ratio Akse 1/Akse 2
Måling 1	4,59	3,93	1,17
Måling 2	4,59	4,02	1,14
Måling 3	4,58	3,98	1,15
Måling 4	4,51	3,97	1,14
Måling 5	4,50	3,96	1,14
Måling 6	4,59	3,85	1,19
Standardavvik	0,04	0,06	
Gjennomsnitt	4,56	3,95	1,15
Relativt standardavvik	0,94	1,46	

KONTROLLMÅLINGER 2021-6033 Arendal kommune	Akse 1 [mm]	Akse 2 [mm]	Ratio Akse 1/Akse 2
Måling 1	4,70	4,22	1,11
Måling 2	4,69	4,32	1,09
Måling 3	4,69	4,30	1,09
Måling 4	4,70	4,37	1,08
Måling 5	4,74	4,35	1,09
Måling 6	4,57	4,51	1,01
Standardavvik	0,06	0,10	
Gjennomsnitt	4,68	4,35	1,08
Relativt standardavvik	1,23	2,21	

KONTROLLMÅLINGER 2021-6154 Skjeløy, Østfold	Akse 1 [mm]	Akse 2 [mm]	Ratio Akse 1/Akse 2
Måling 1	4,81	4,06	1,18
Måling 2	4,61	4,11	1,12
Måling 3	4,76	4,08	1,17
Måling 4	4,73	4,20	1,13
Måling 5	4,79	4,08	1,17
Måling 6	4,66	4,03	1,16
Standardavvik	0,08	0,06	
Gjennomsnitt	4,73	4,09	1,15
Relativt standardavvik	1,64	1,43	

KONTROLLMÅLINGER 2021-274 Eldøya	Akse 1 [mm]	Akse 2 [mm]	Ratio Akse 1/Akse 2
Måling 1	4,67	3,85	1,21
Måling 2	4,71	3,85	1,22
Måling 3	4,67	3,89	1,20
Måling 4	4,71	3,95	1,19
Måling 5	4,64	3,91	1,19
Måling 6	4,74	3,85	1,23
Standardavvik	0,04	0,04	
Gjennomsnitt	4,69	3,88	1,21
Relativt standardavvik	0,77	1,06	

KONTROLLMÅLINGER 2021-2118 Merraponna	Akse 1 [mm]	Akse 2 [mm]	Ratio Akse 1/Akse 2
Måling 1	4,45	3,92	1,14
Måling 2	4,44	3,95	1,12
Måling 3	4,56	3,93	1,16
Måling 4	4,55	3,96	1,15
Måling 5	4,46	3,96	1,13
Måling 6	4,50	3,91	1,15
Standardavvik	0,05	0,02	
Gjennomsnitt	4,49	3,94	1,14
Relativt standardavvik	1,16	0,54	

RÅDATA BRUKT TIL INTEGRERING AV TOPPER I KROMATOGRAM FOR SØR-AFRIKA

Tabell 12: Rådata fra kvantifisering av stoffer i prøver fra Sør-Afrika

Prøve	Prøvemasse [mg]	2,4-Di-tert- butylphenol	Diethyl Phthalate	Hexestrol	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	Phenol, 2,4-bis(1,1- dimethylethyl)-, phosphite (3:1)
2021-242 Durban coast -1 Kant	0,14	222	7365	31747	8499	0
2021-242 Durban coast -1 Kjerne	0,1	0	3969	30635	8151	0
2021-243 Durban coast -3 Kjerne	0,12	0	1427	36703	2452	0
2021-244 RNYC Durban harbour 2 Kjerne	0,06	371	16809	10671	10945	0
2021-245 RNYC Durban harbour 2 Kjerne	0,2	76271	1160	0	8962	1661
2021-246 RNYC Durban harbour 3.1 Kant	0,18	136786	1800	0	7393	112528
2021-246 RNYC Durban harbour 3.1 Kjerne	0,13	54438	7915	0	8499	93659
2021-247 RNYC Durban harbour 3.2 Kjerne	0,09	0	0	12388	1897	0
2021-248 RNYC Durban harbour 3.3 Kjerne	0,12	79982	4601	0	8499	11637
2021-249 Bayhead Durban harbour 7 Kant	0,12	38873	0	0	3472	11230
2021-249 Bayhead Durban harbour 7 Kjerne	0,15	64835	213	0	2631	79759
2021-250 Bluff yacht club 9.1 Kant	0,22	134714	4228	0	10198	31424
2021-250 Bluff yacht club 9.1 Kjerne	0,17	131721	9685	0	12416	76638
2021-250 Bluff yacht club 9.1 Kjerne 2	0,14	91423	3550	0	1152	68888
2021-251 Bluff yacht club 9.2 Kant	0,06	98595	3034	0	10414	6301
2021-251 Bluff yacht club 9.2 Kjerne	0,09	166368	3674	0	12624	3833
2021-253 Blythedale beach north KZN 13 Kant	0,17	0	0	37204	1870	0
2021-253 Blythedale beach north KZN 13 Kjerne	0,06	0	945	17110	1721	0
2021-258 Suncoast beach S2R1 16.1 Pretty Kant	0,21	0	18141	0	9819	0

2021-258 Suncoast beach S2R1 16.1 Pretty Kjerne	0,16	0	6379	0	9340	0
2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty Kjerne	0,08	12905	8514	0	8595	111
2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa Kjerne	0,08	58916	1951	0	1948	3984
2021-261 Suncoast beach S2R2 16.2 Mandisa Kjerne	0,2	0	7072	0	7297	0
2021-262 Balito 17 Kant	0,2	44856	0	0	2013	963
2021-262 Balito 17 Kjerne	0,05	26979	0	0	2255	734
2021-263 Amatikhulu-Northern KZN 18 Kant	0,05	0	6585	10129	6673	0
2021-263 Amatikhulu-Northern KZN 18 Kjerne	0,22	0	6688	39048	7705	0
2021-263 Amatikhulu-Northern KZN 18 Kjerne 2	0,17	42968	5487	0	704	0
2021-264 Amatikhulu-Northern KZN 33 Kant	0,16	20076	6088	0	9455	244
2021-264 Amatikhulu-Northern KZN 33 Kjerne	0,12	37049	10201	0	9972	103
2021-265 Port Dunford Northern KZN 19 Kant	0,08	104320	2713	0	10288	256
2021-265 Port Dunford Northern KZN Kjerne	0,19	77836	3870	0	10298	104
2021-266 Richards bay Northern KZN 20 Kant	0,21	17531	6540	112	11374	773
2021-266 Richards bay Northern KZN 20 Kjerne	0,13	17859	8675	0	10094	755
2021-267 Umzumbe Hibberdene Southern KZN 21 Kant	0,1	110257	0	0	10191	75
2021-267 Umzumbe Hibberdene Southern KZN 21 Kjerne	0,12	66887	2123	0	8906	1744
2021-268 Ushaka/vetches-Durban 25 Kant	0,12	717	8224	51591	9232	0
2021-268 Ushaka/vetches-Durban 25 Kjerne	0,14	454	8899	32987	13353	0
2021-269 Bike and bean Durban 26 Kant	0,12	707	4862	21998	8657	0
2021-269 Bike and bean Durban 26 Kjerne	0,11	167	3608	30018	8002	0
2021-270 RNYC- Durban harbour 27 Kant	0,13	65504	687	0	10994	11868
2021-270 RNYC- Durban harbour 27 Kant 2	0,11	16373	5635	0	1041	3618
2021-270 RNYC- Durban harbour 27 Kjerne	0,11	11699	8662	0	6905	3666
2021-270 RNYC- Durban harbour 27 Kjerne 2	0,22	115108	5758	0	698	24861

2021-271 Balito- Northern KZN Kant	0,18	0	0	42075	2454	0
2021-271 Balito- Northern KZN Kjerne	0,14	0	5890	43670	8403	0
2021-272 Cola beach sedgefield WC Kant	0,06	136311	3031	0	8971	25935
2021-272 Cola beach sedgefield WC Kjerne	0,22	130884	1372	0	9488	9553
2021-273 Tinley manor- Northern KZN 30 Kant	0,18	579	1399	45069	9429	0
2021-273 Tinley manor- Northern KZN 30 Kjerne	0,06	0	9358	19145	10478	0

RÅDATA BRUKT TIL INTEGRERING AV TOPPER I KROMATOGRAM FOR NORGE

Tabell 13: Rådata for kvantifisering av stoffer som ble funnet i prøvene fra Norge

Prøve	Prøvemasse [mg]	2,4-Di-tert-butylphenol	Diethyl Phthalate	Dodecyl acrylate/3-Chloropropionic acid, heptadecyl ester	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-, phosphite (3:1)
2021-274 Eldøya Kant	0,18	21221	2769	123838	3026	2356
2021-274 Eldøya Kjerne	0,15	35198	935	122398	2892	1462
2020-5372 Politibeslag Kant	0,1	121408		136037	6352	164567
2020-5372 Politibeslag Kjerne	0,15	134590	5003	132861	2747	297399
2020-5416 Tangenbukta Kant	0,11	48910	3070	81470	3211	41455
2020-5416 Tangenbukta Kjerne	0,06	79159	2455	72830	2513	41633
2020-6033 Arendal kommune Kjerne	0,22	48064		48533	8755	657
2020-6154 Skjeøy, Østfold Kjerne	0,18	21142	1453	124566	2955	8081

NORMALISERT AREAL AV TOPPER I KROMATOGRAM FOR SØR-AFRIKA

Tabell 14: Normalisert areal til topper for forbindelser som ble funnet i prøver fra Sør-Afrika

Prøve	2,4-Di-tert-butylphenol	Diethyl Phthalate	"Hexestrol"	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-, phosphite (3:1)
2021-242 Durban coast -1 Kant	1587	52604	226763	60708	0
2021-242 Durban coast -1 Kjerne	0	39694	306348	81510	0
2021-243 Durban coast -3 Kjerne	0	11894	305856	20435	0
2021-244 RNYC Durban harbour 2 Kjerne	6175	280143	177853	182418	0
2021-245 RNYC Durban harbour 2 Kjerne	381357	5800	0	44809	8306
2021-246 RNYC Durban harbour 3.1 Kant	759921	10000	0	41070	625157
2021-246 RNYC Durban harbour 3.1 Kjerne	418755	60885	0	65379	720452
2021-247 RNYC Durban harbour 3.2 Kjerne	0	0	137640	21075	0
2021-248 RNYC Durban harbour 3.3 Kjerne	666519	38343	0	70826	96974
2021-249 Bayhead Durban harbour 7 Kant	323944	0	0	28931	93584
2021-249 Bayhead Durban harbour 7 Kjerne	432235	1420	0	17539	531725
2021-250 Bluff yacht club 9.1 Kant	612338	19217	0	46354	142836
2021-250 Bluff yacht club 9.1 Kjerne	774831	56969	0	73038	450814
2021-251 Bluff yacht club 9.2 Kant	1643258	50558	0	173569	105012
2021-251 Bluff yacht club 9.2 Kjerne	1848531	40821	0	140263	42587
2021-253 Blythedale beach north KZN 13 Kant	0	0	218849	11001	0
2021-253 Blythedale beach north KZN 13 Kjerne	0	15743	285159	28682	0
2021-258 Suncoast beach S2R1 16.1 Pretty Kant	0	86388	0	46755	0
2021-258 Suncoast beach S2R1 16.1 Pretty Kjerne	0	39866	0	58375	0
2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty Kjerne	161308	106431	0	107433	1383
2021-260 Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa Kjerne	736451	24384	0	24348	49799
2021-261 Suncoast beach S2R2 16.2 Mandisa Kjerne	0	35362	0	36483	0
2021-262 Balito 17 Kant	224278	0	0	10063	4815
2021-262 Balito 17 Kjerne	539579	0	0	45092	14689
2021-263 Amatikhulu-Northern KZN 18 Kant	0	131704	202578	133464	0

2021-263 Amatikhulu-Northern KZN 18 Kjerne	0	30399	177490	35023	0
2021-263 Amatikhulu-Northern KZN 18 Kjerne 2	252754	32275	0	4142	0
2021-264 Amatikhulu-Northern KZN 33 Kant	125477	38052	0	59092	1522
2021-264 Amatikhulu-Northern KZN 33 Kjerne	308738	85007	0	83097	856
2021-265 Port Dunford Northern KZN 19 Kant	1303999	33917	0	128596	3197
2021-265 Port Dunford Northern KZN Kjerne	409664	20366	0	54201	549
2021-266 Richards bay Northern KZN 20 Kant	83480	31145	531	54162	3680
2021-266 Richards bay Northern KZN 20 Kjerne	137381	66733	0	77643	5810
2021-267 Umzumbe Hibberdene Southern KZN 21 Kant	1102570	0	0	101909	748
2021-267 Umzumbe Hibberdene Southern KZN 21 Kjerne	557396	17695	0	74218	14537
2021-268 Ushaka/vetches-Durban 25 Kant	5974	68536	429924	76930	0
2021-268 Ushaka/vetches-Durban 25 Kjerne	3242	63564	235624	95379	0
2021-269 Bike and bean Durban 26 Kant	5893	40515	183320	72142	0
2021-269 Bike and bean Durban 26 Kjerne	1516	32798	272893	72743	0
2021-270 RNYC- Durban harbour 27 Kant 2	148845	51230	0	9461	32895
2021-270 RNYC- Durban harbour 27 Kjerne 2	523217	26174	0	3171	113004
2021-271 Balito- Northern KZN Kant	0	0	233748	13631	0
2021-271 Balito- Northern KZN Kjerne	0	42073	311926	60019	0
2021-272 Cola beach sedgefield WC Kant	2271849	50510	0	149512	432246
2021-272 Cola beach sedgefield WC Kjerne	594926	6238	0	43129	43423
2021-273 Tinley manor- Northern KZN 30 Kant	3218	7770	250385	52385	0
2021-273 Tinley manor- Northern KZN 30 Kjerne	0	155964	319089	174636	0

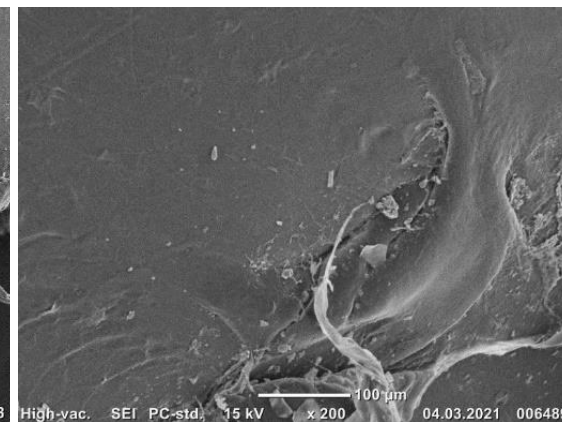
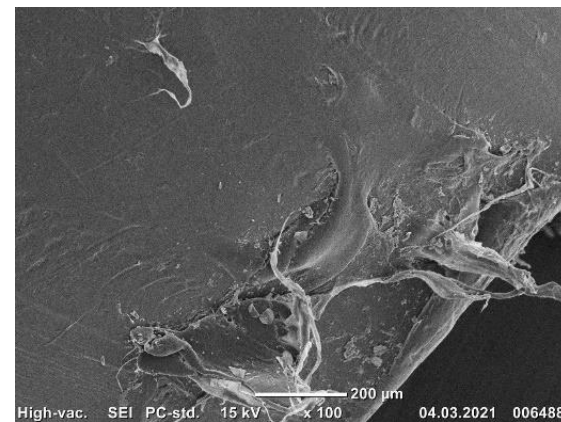
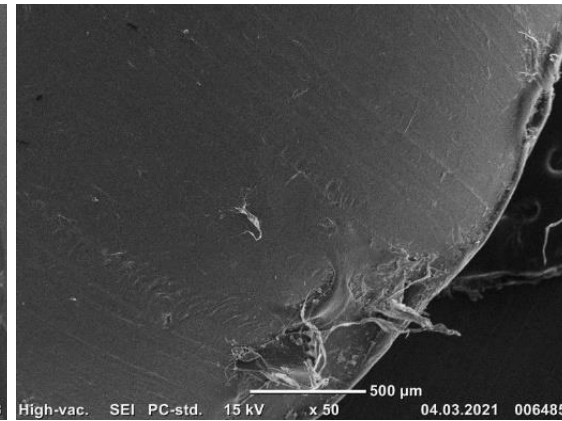
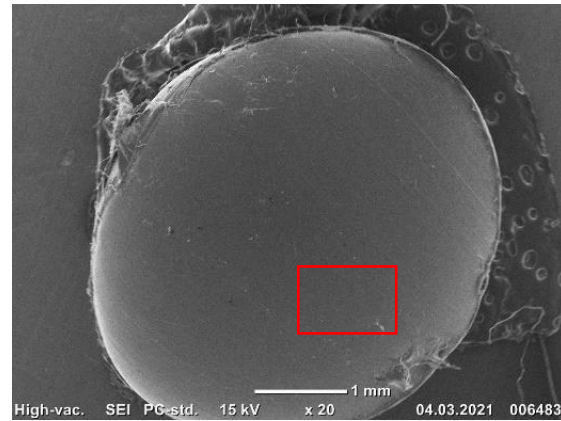
NORMALISERT AREAL AV TOPPER I KROMATOGRAM FOR NORGE

Tabell 15: Normalisert areal av topper til forbindelser som ble funnet i prøver fra Norge

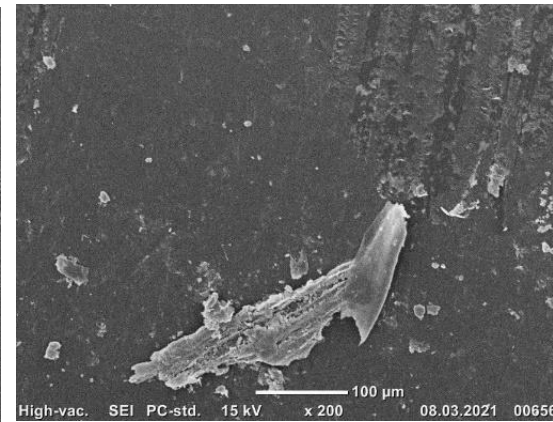
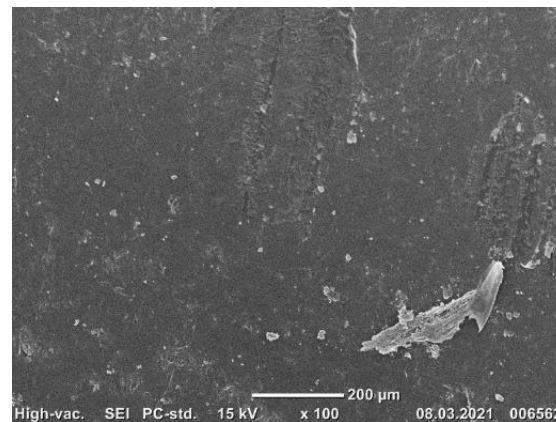
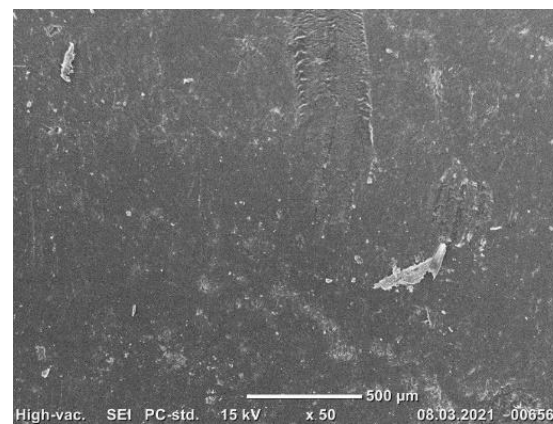
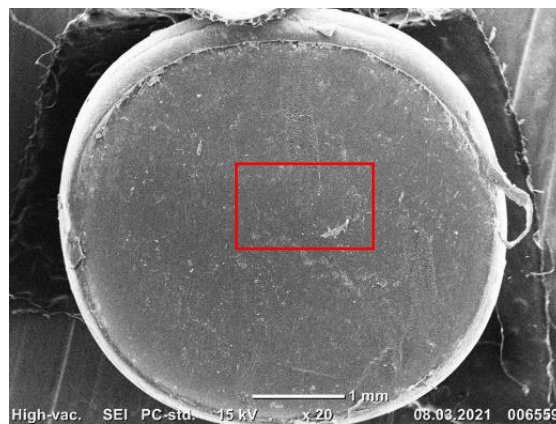
Prøve	2,4-Di-tert-butylphenol	Diethyl Phthalate	Dodecyl acrylate/3-Chloropropionic acid, heptadecyl ester	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-, phosphite (3:1)
2021-274 Eldøya Kant	117892	15385	687987	16812	13090
2021-274 Eldøya Kjerne	234656	6232	815988	19280	9744
2020-5372 Politibeslag Kant	1214076	0	1360365	63522	1645672
2020-5372 Politibeslag Kjerne	897266	33351	885739	18311	1982663
2020-5416 Tangenbukta Kant	444634	27911	740633	29192	376860
2020-5416 Tangenbukta Kjerne	1319315	40922	1213830	41879	693876
2020-6033 Arendal kommune Kjerne	218472	0	220604	39795	2986
2020-6154 Skjeøy, Østfold Kjerne	117456	8071	692035	16417	44896

Vedlegg 3: Bilder fra SEM og lysmikroskop

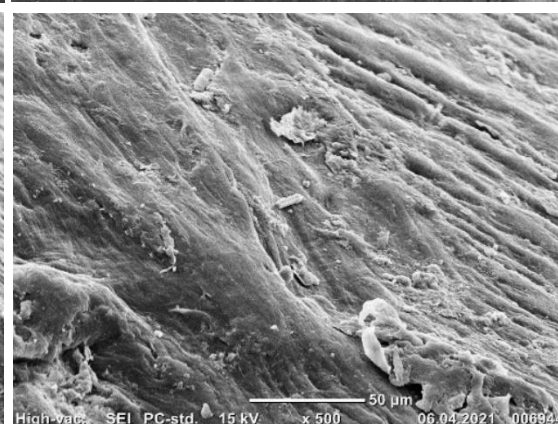
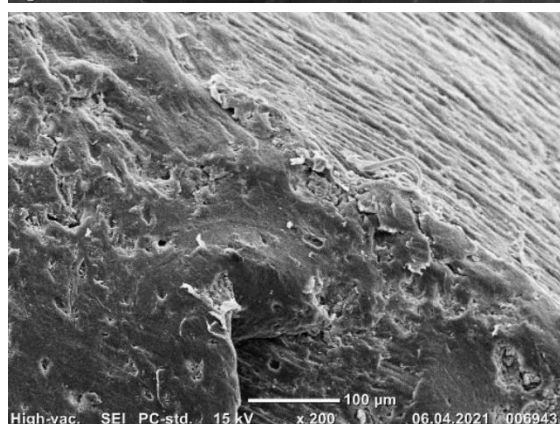
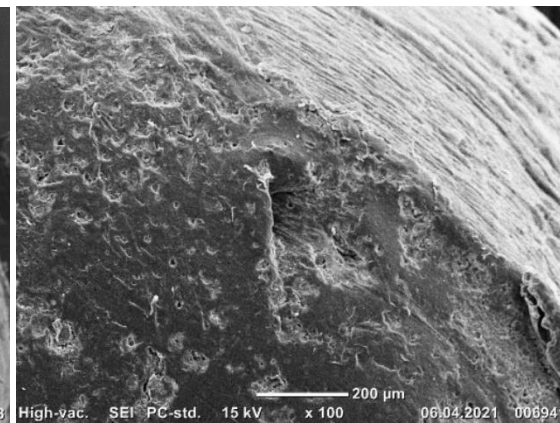
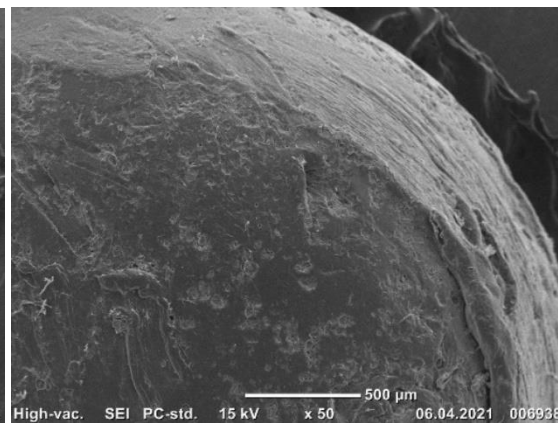
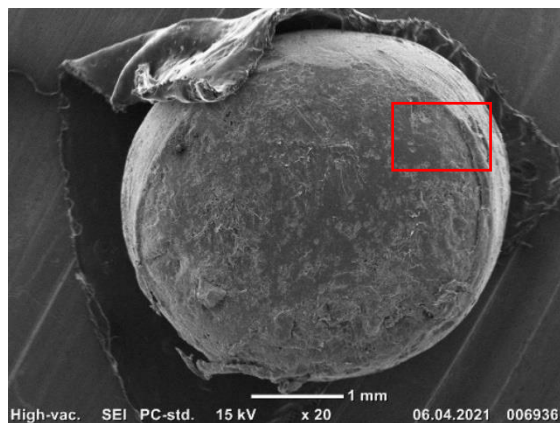
2021-242 Durban Coast- 1



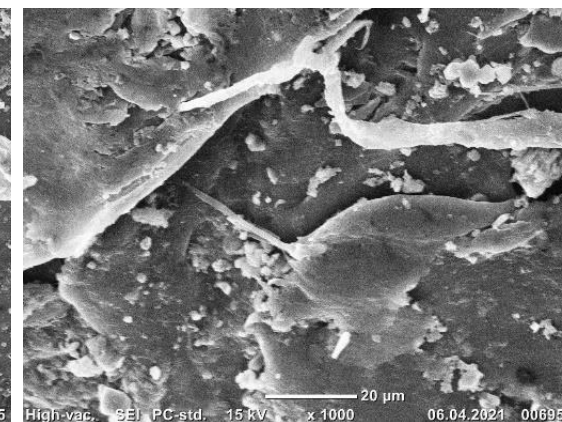
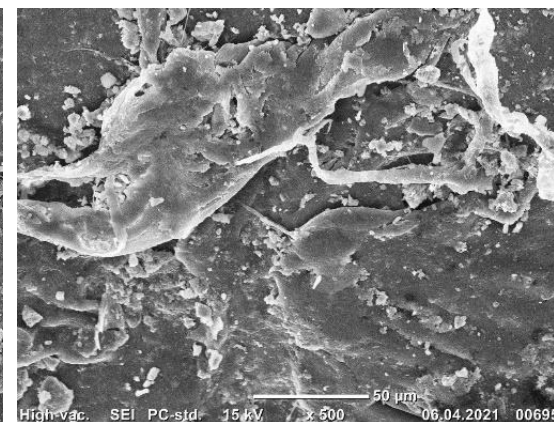
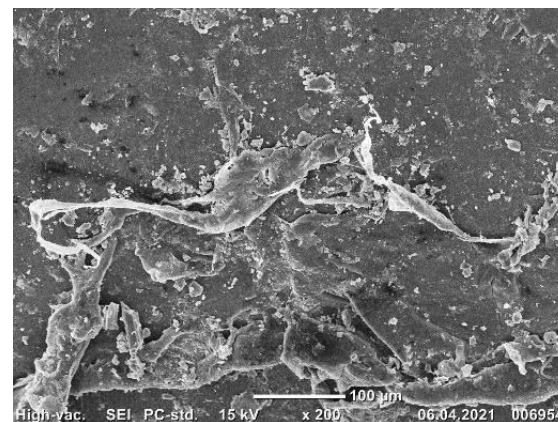
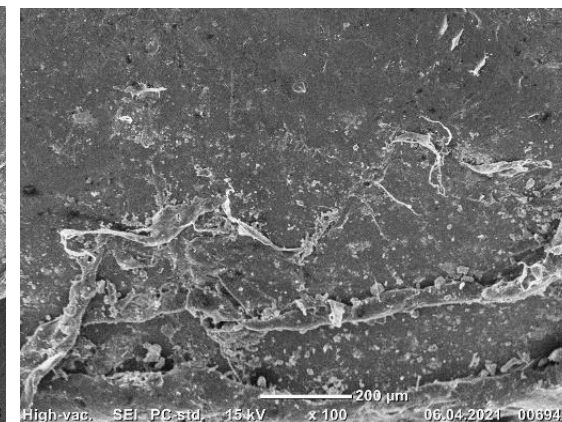
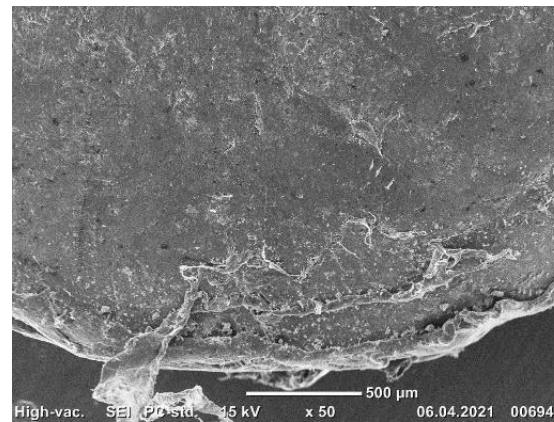
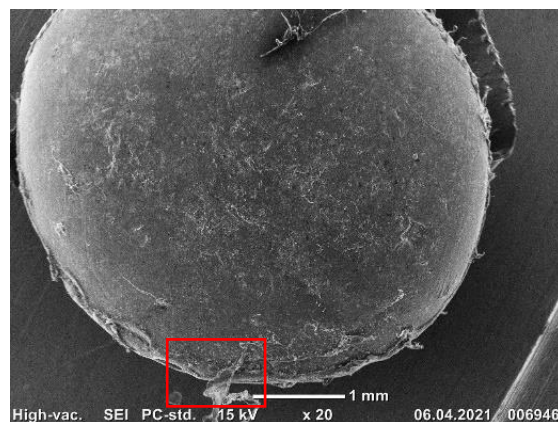
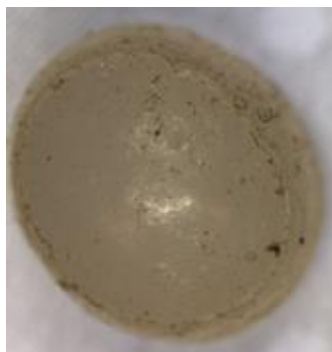
2021-243 Durban Coast- 3



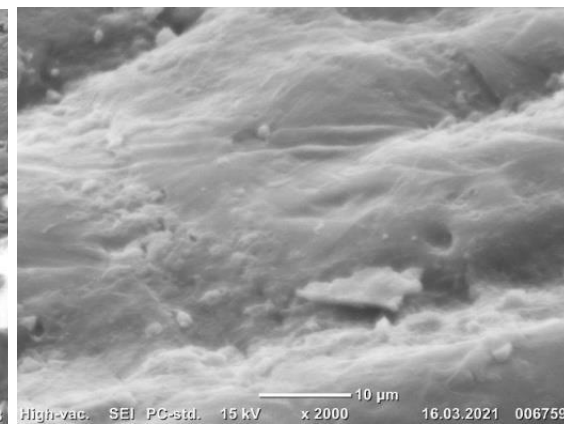
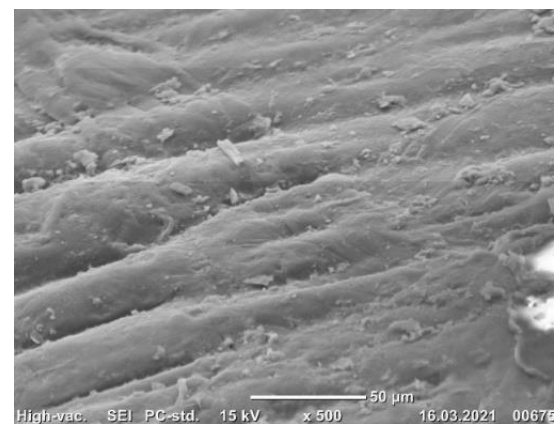
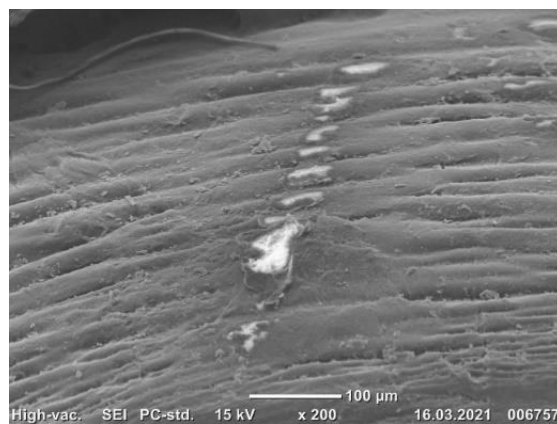
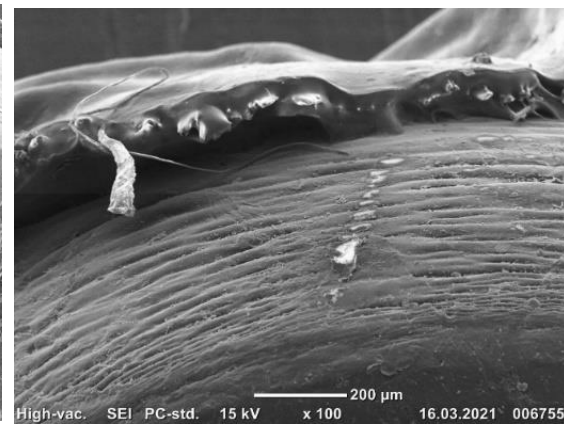
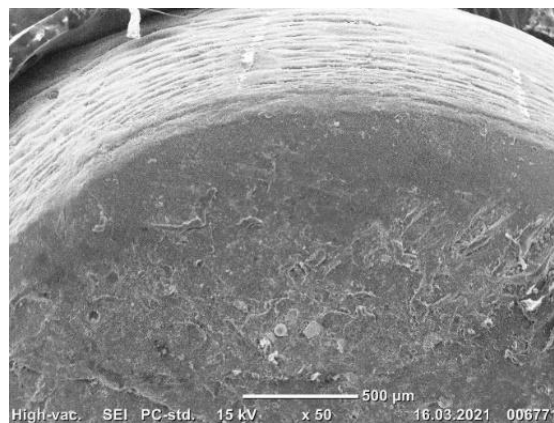
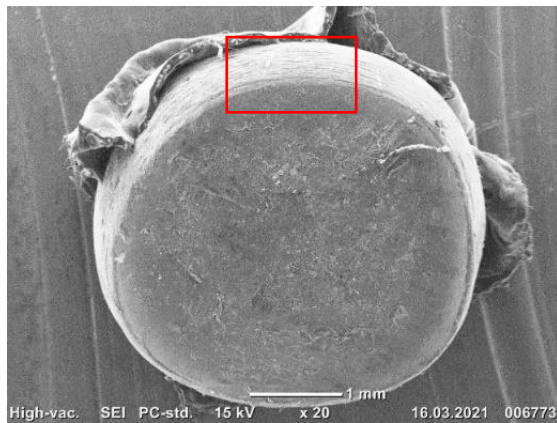
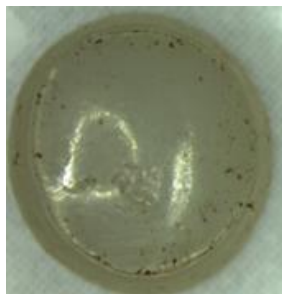
2021-244 RYNC Durban harbour 2



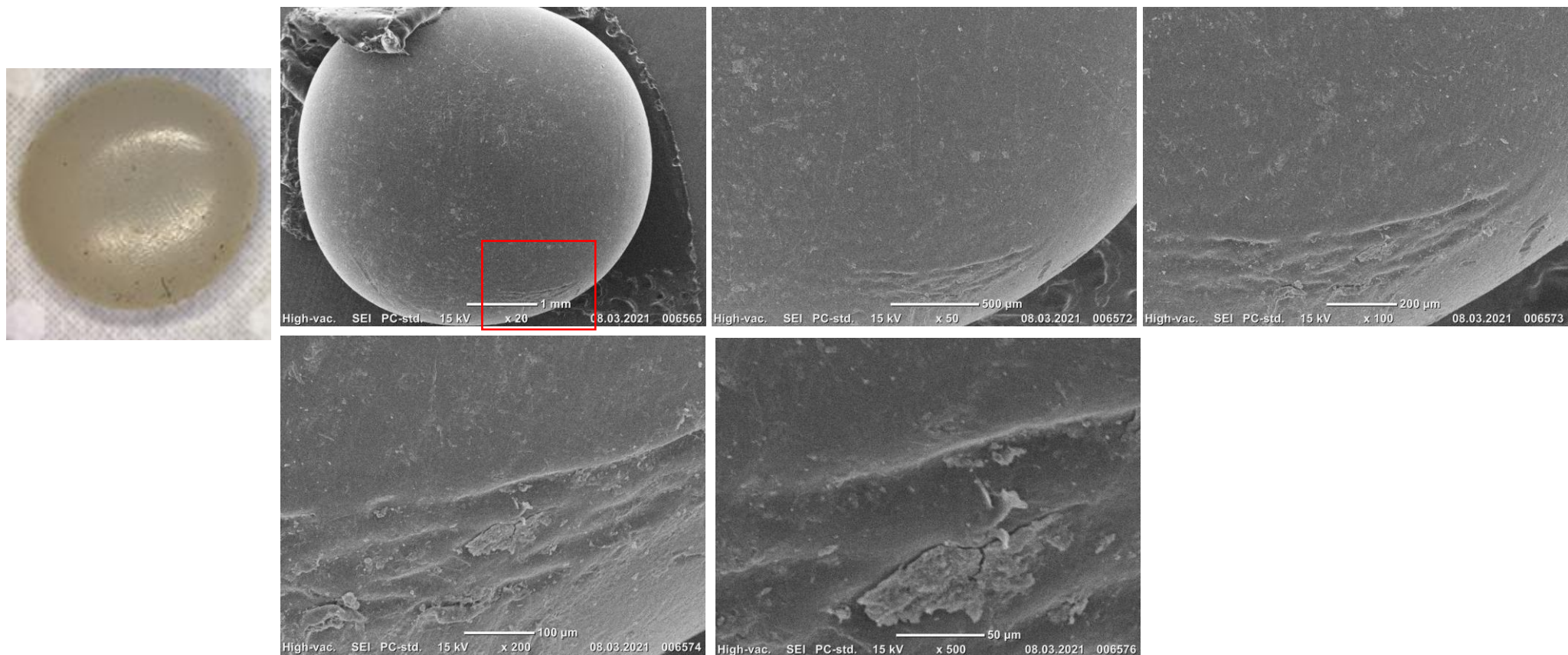
2021-245 RYNC Durban harbour 2



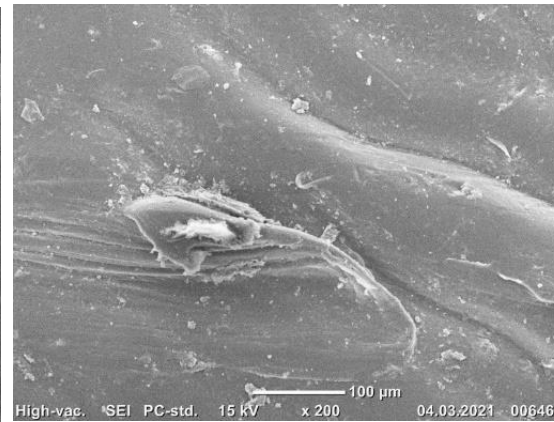
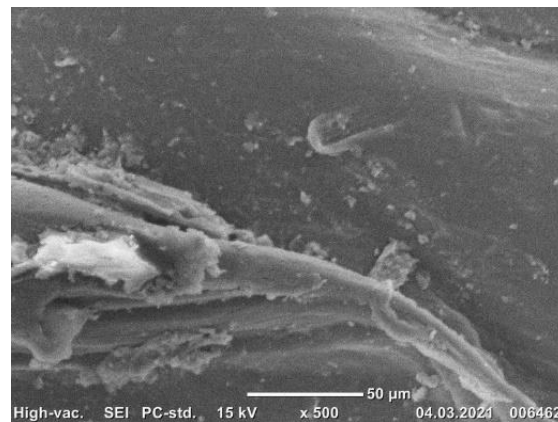
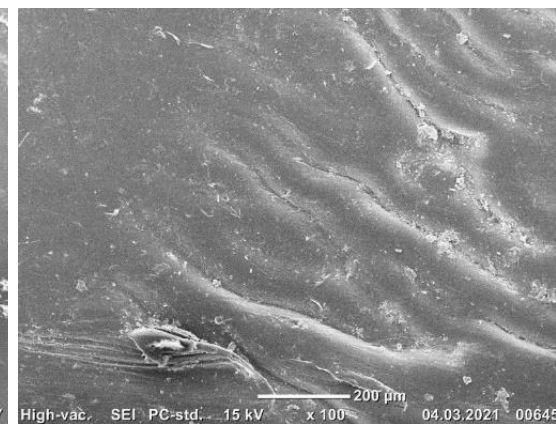
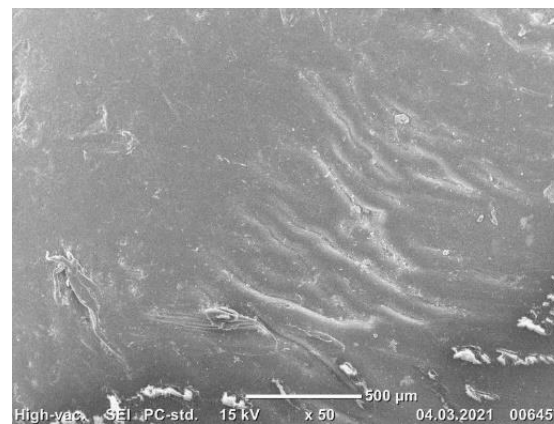
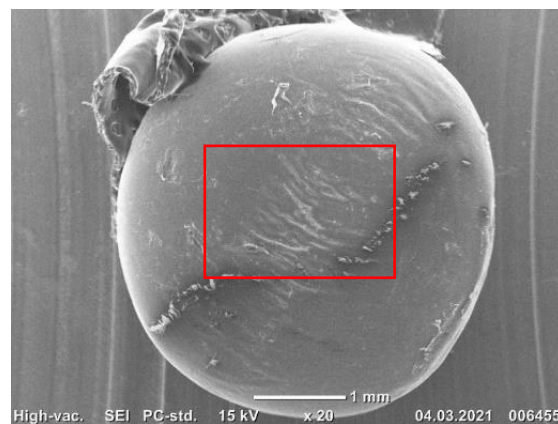
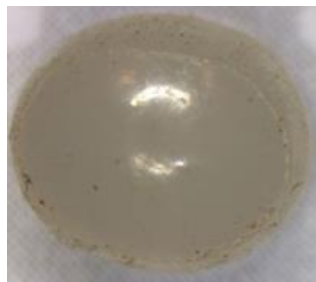
2021-246 RYNC Durban harbour 3.1



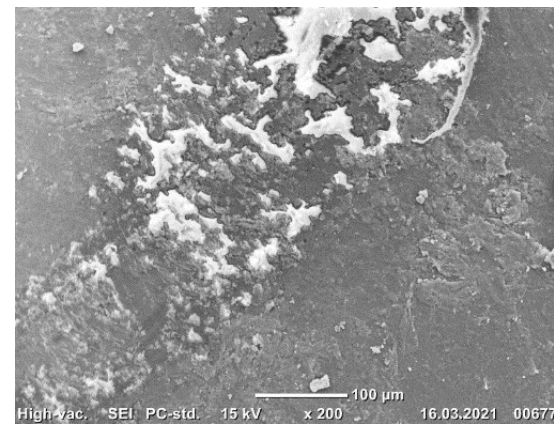
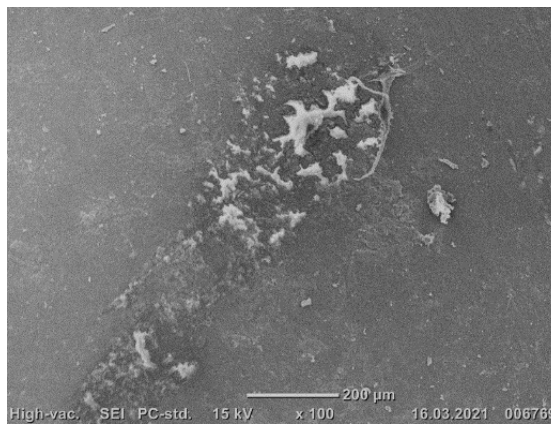
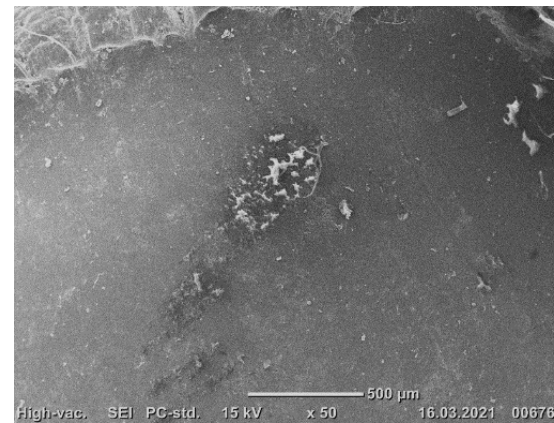
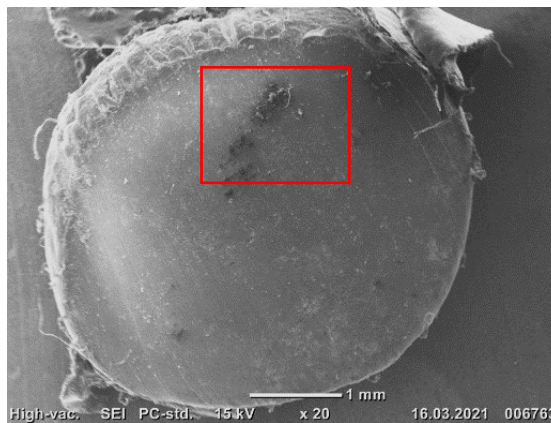
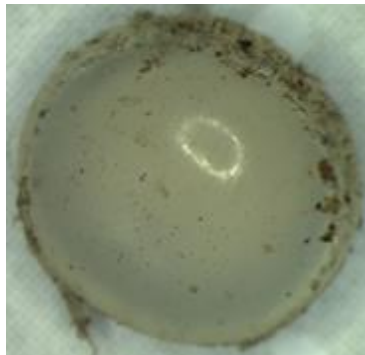
2021-247 RYNC Durban harbour 3.2



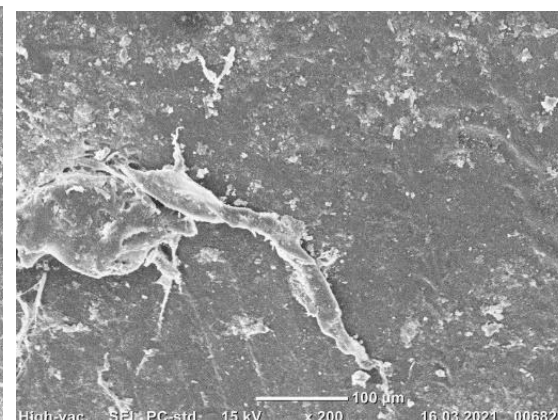
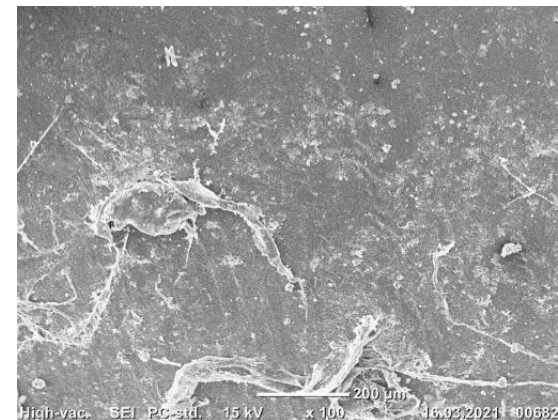
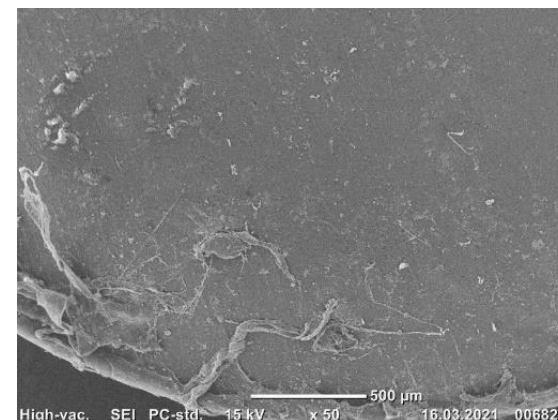
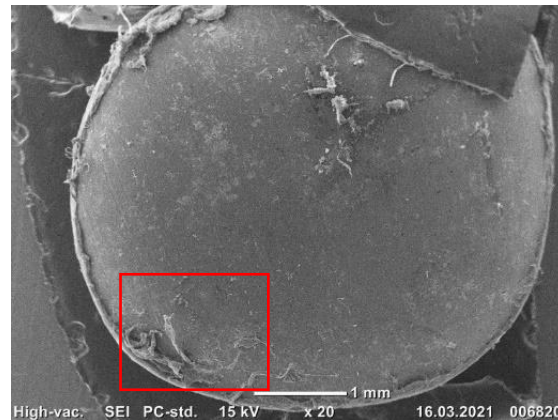
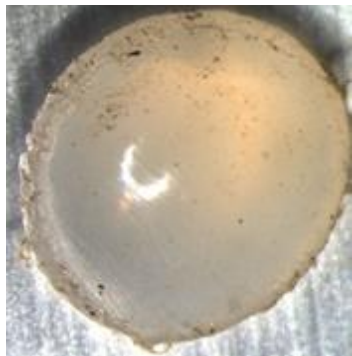
2021-248 RYNC Durban harbour 3.3



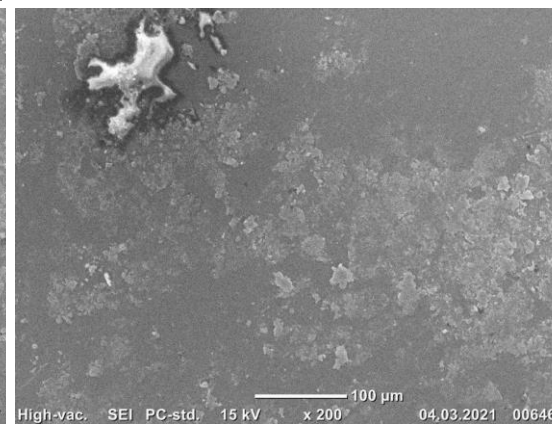
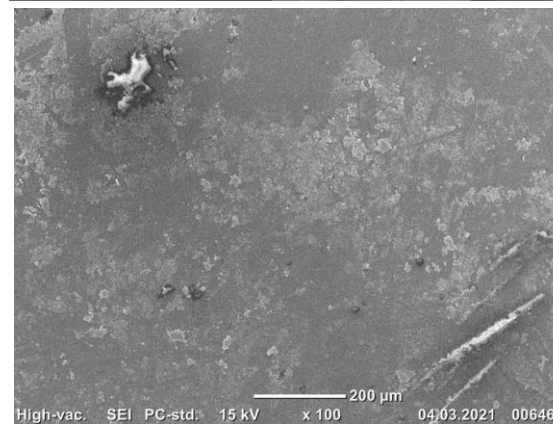
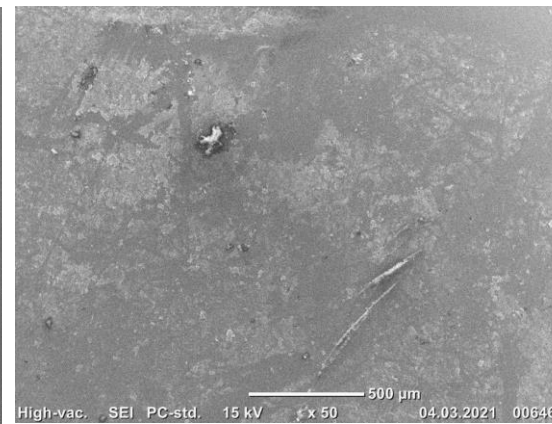
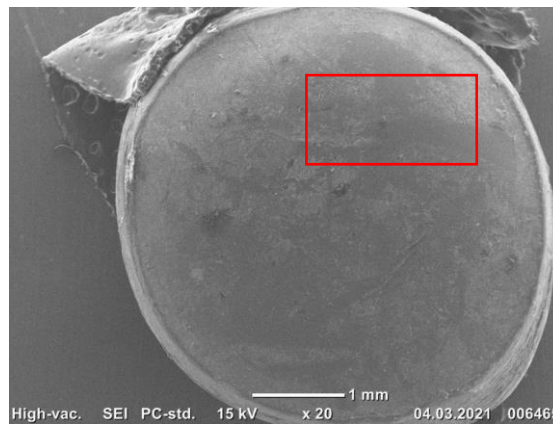
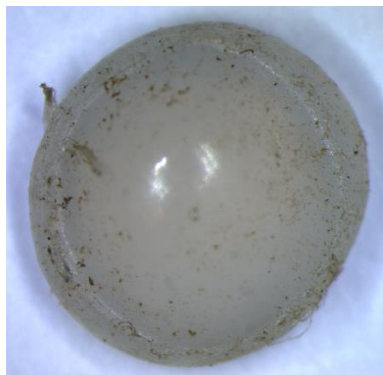
2021-249 Bayhead Durban harbour 7



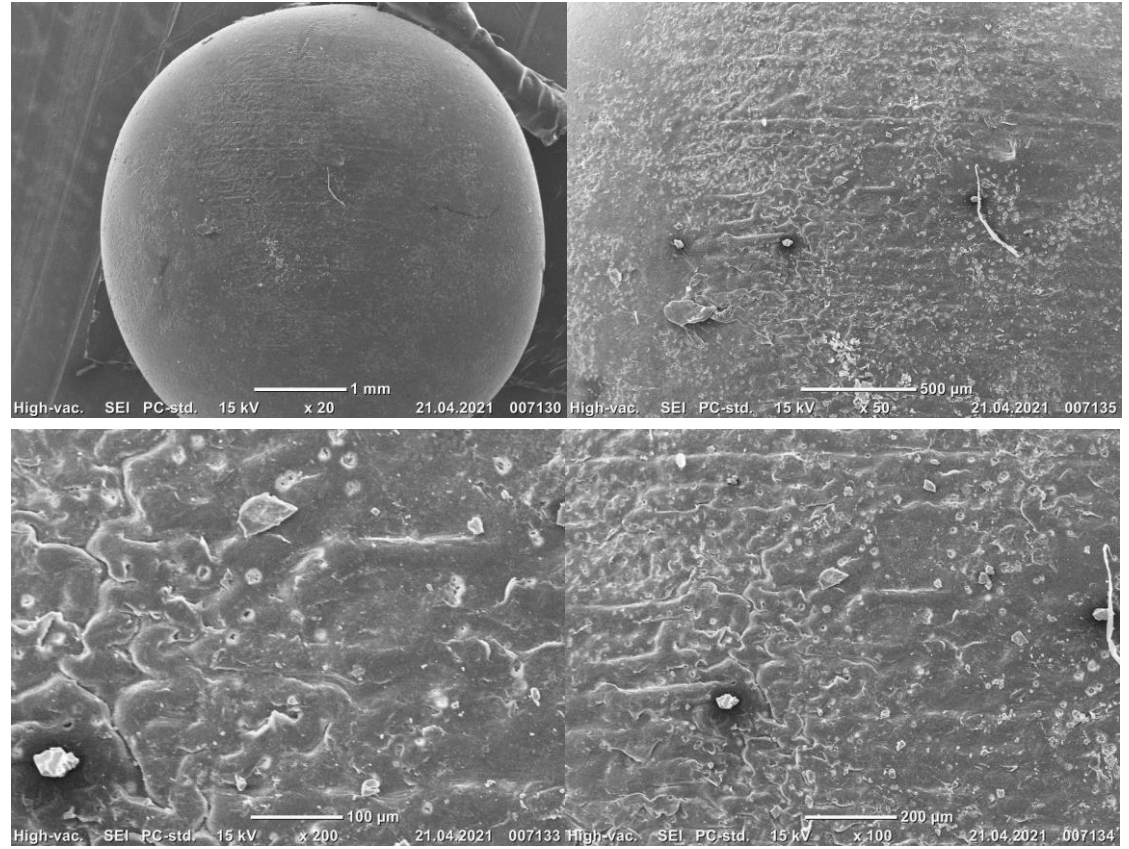
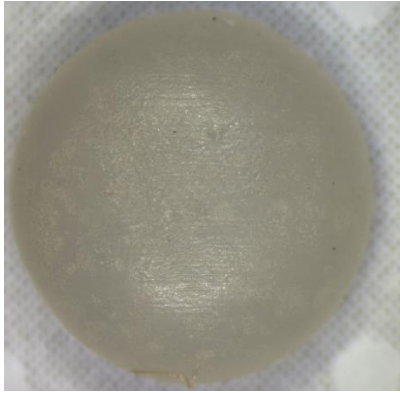
2021-250 Bluff yacht club 9.1



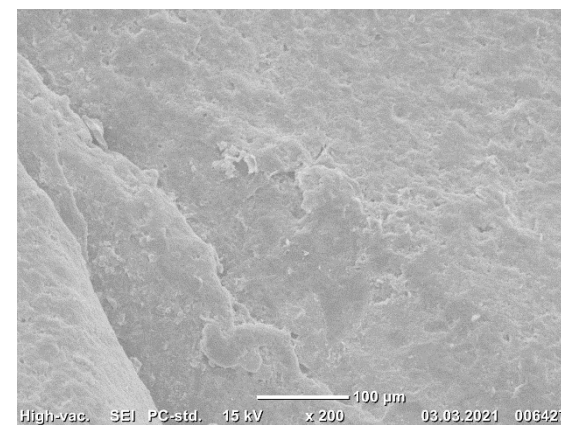
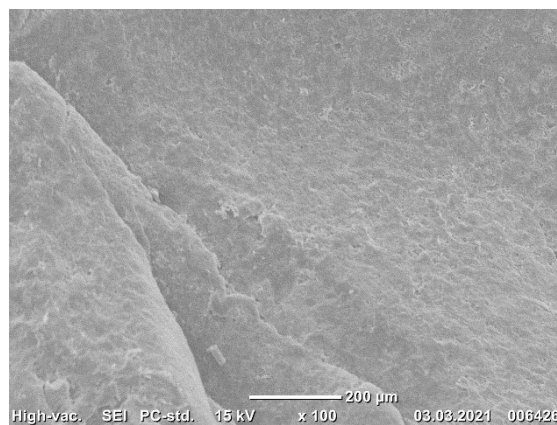
2021-251 Bluff yacht club 9.2



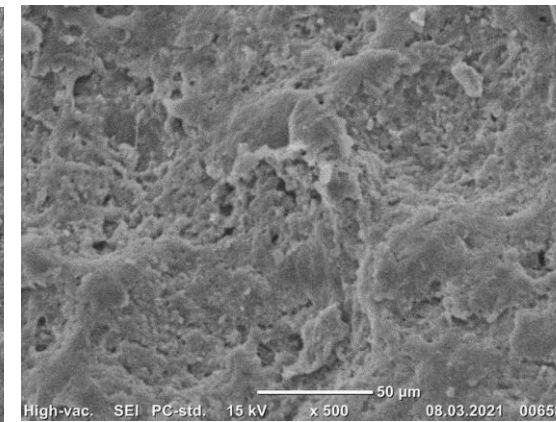
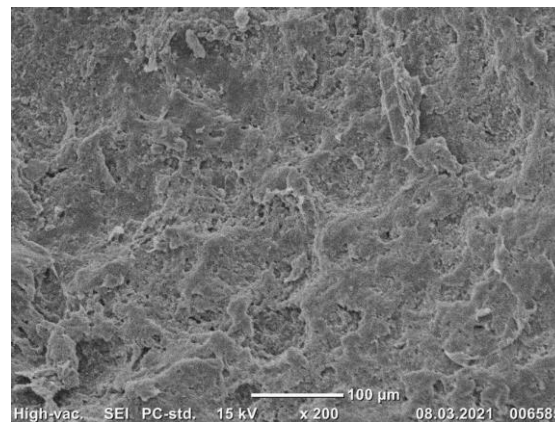
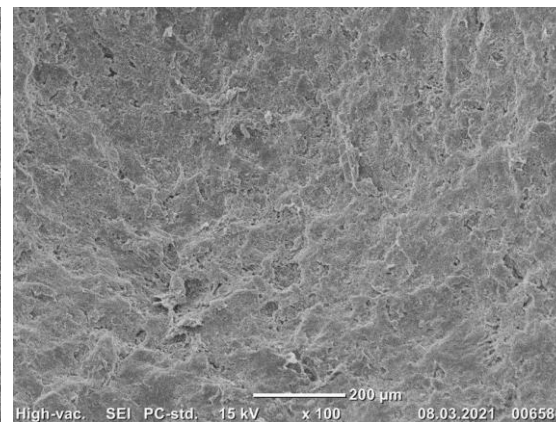
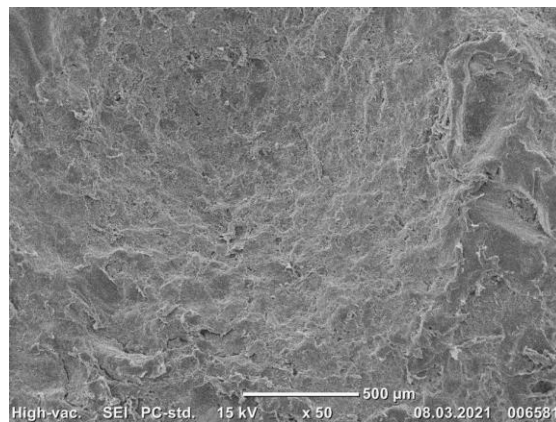
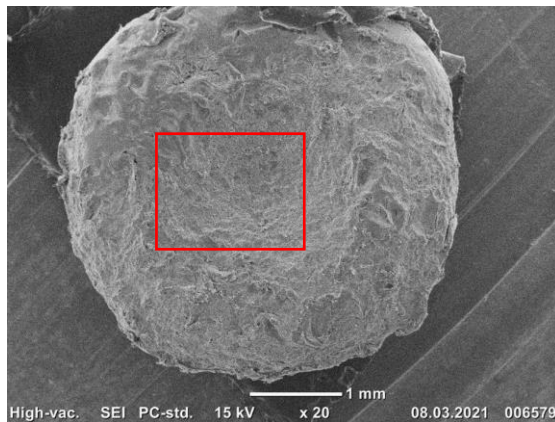
2021-253 Blythedale beach north KZN 13

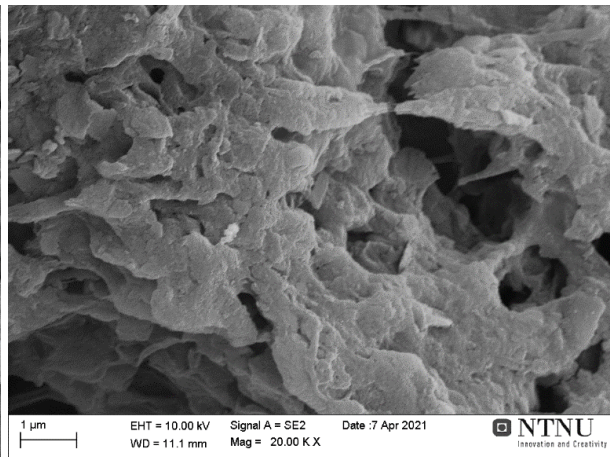
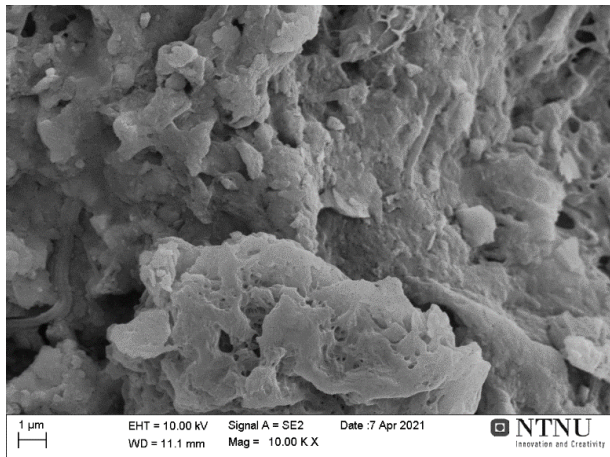
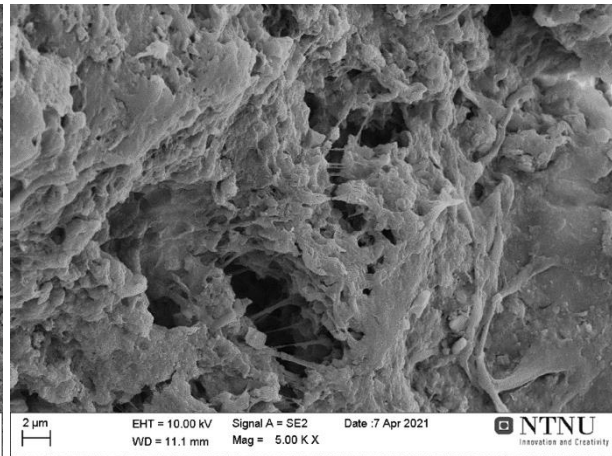
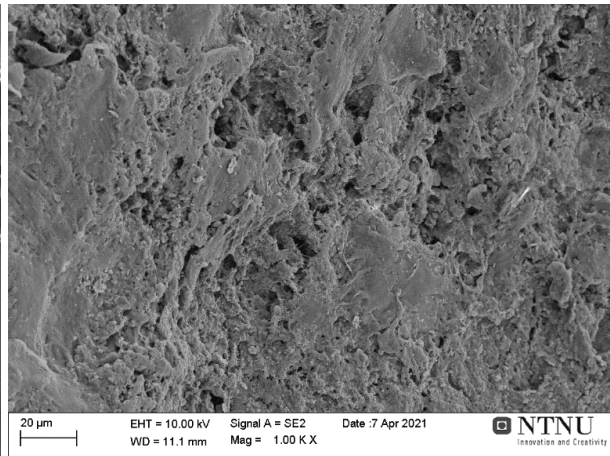
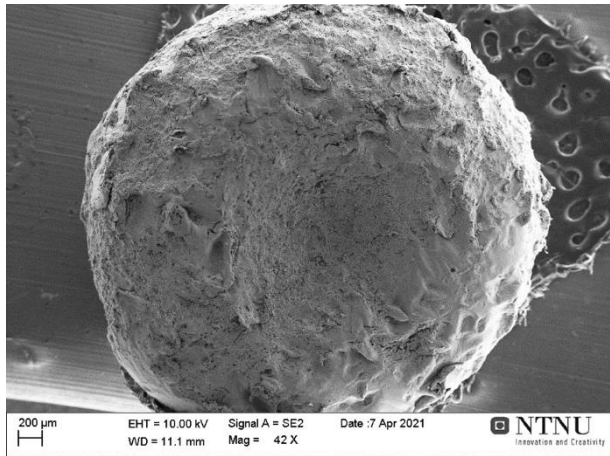


2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty

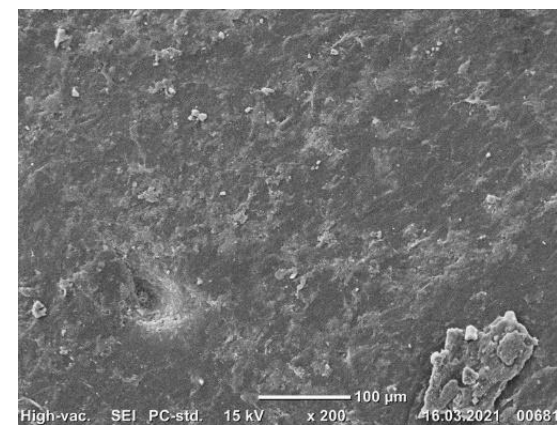
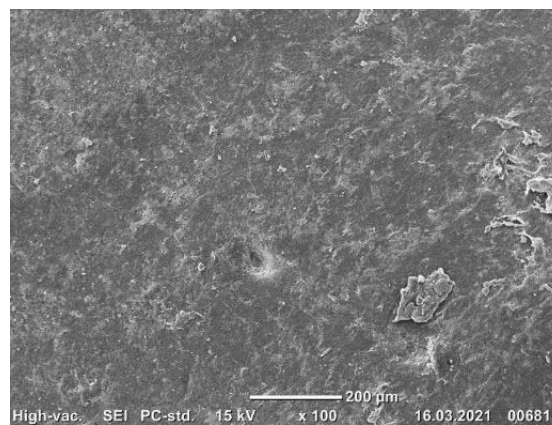
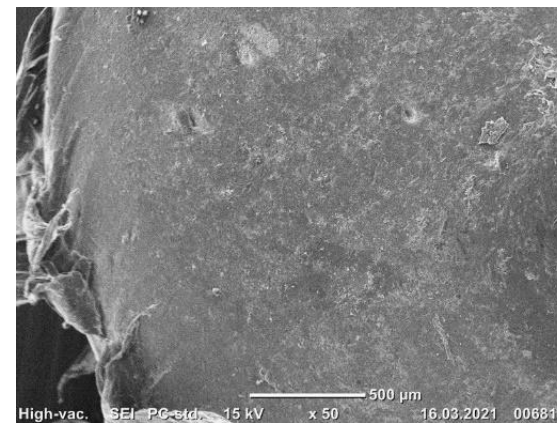
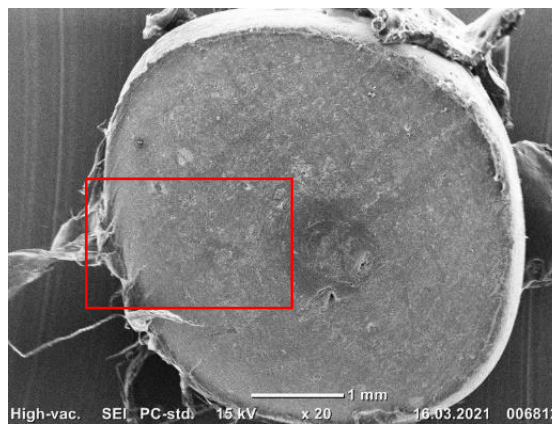
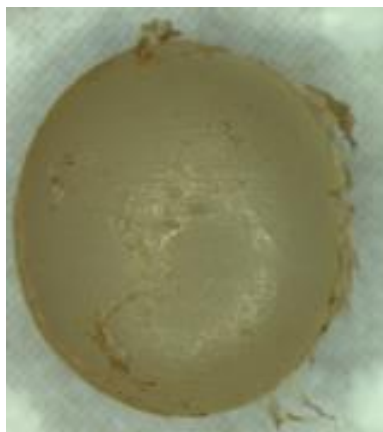


2021-260 Suncoast beach S2R1 16.1 Mandisa

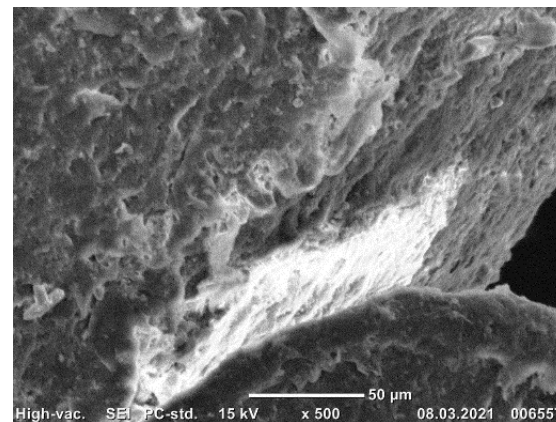
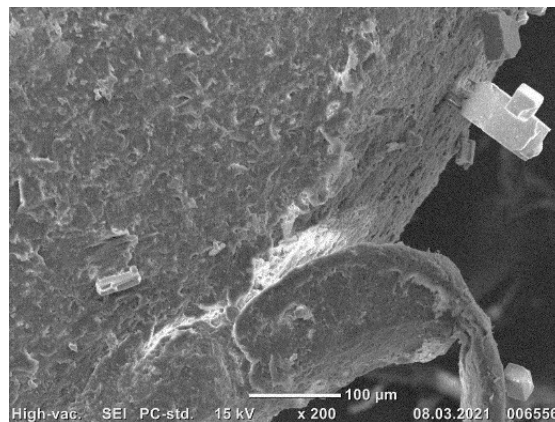
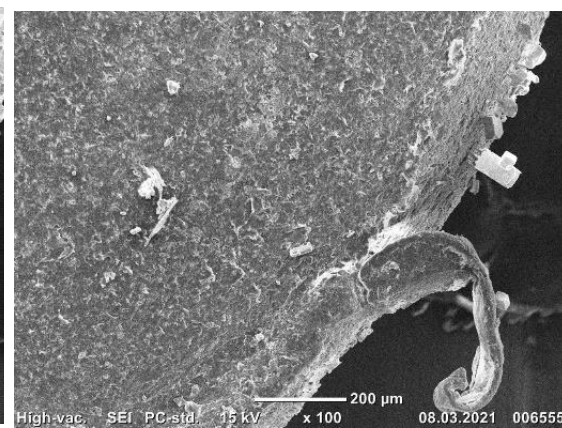
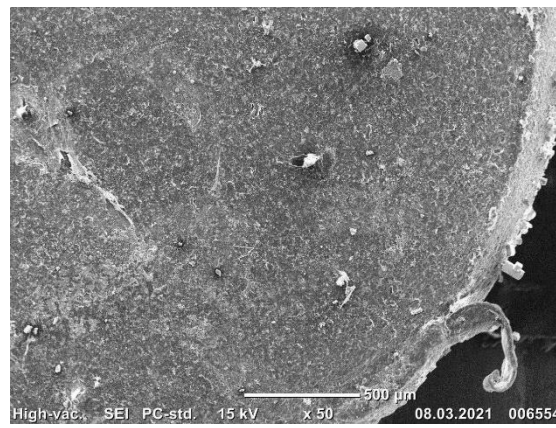
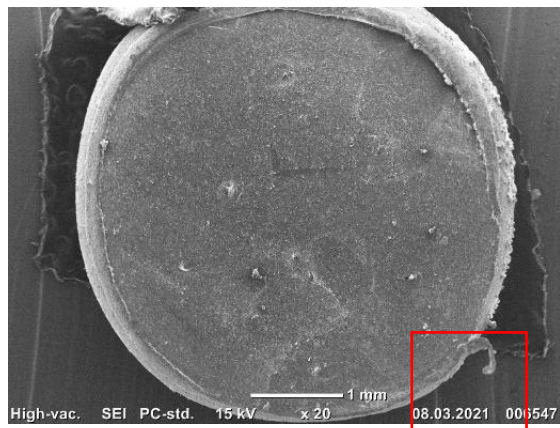
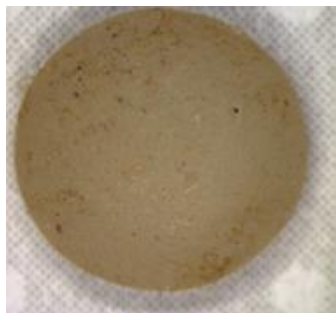


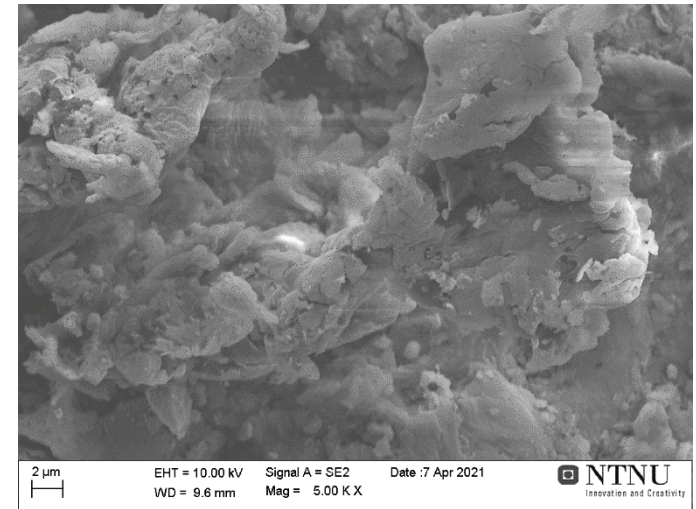
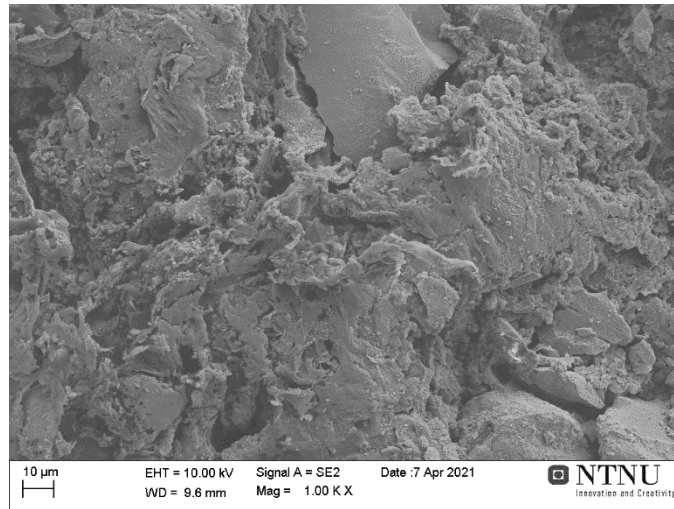
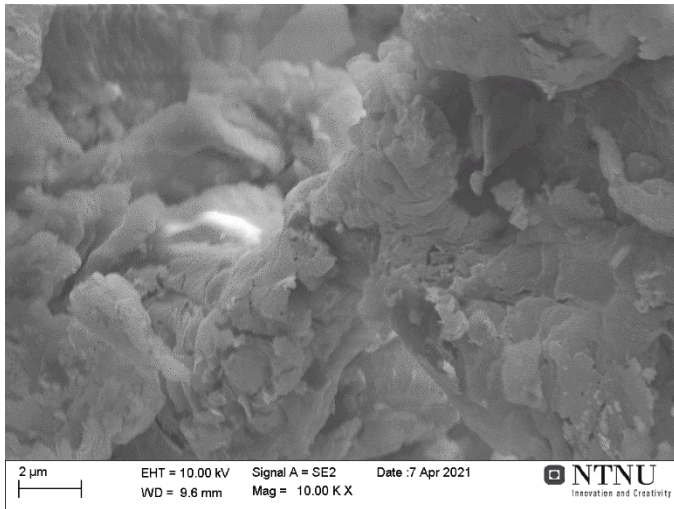
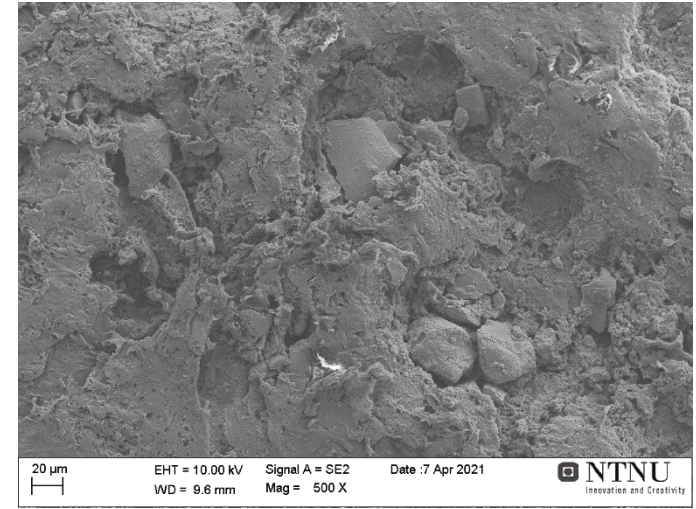
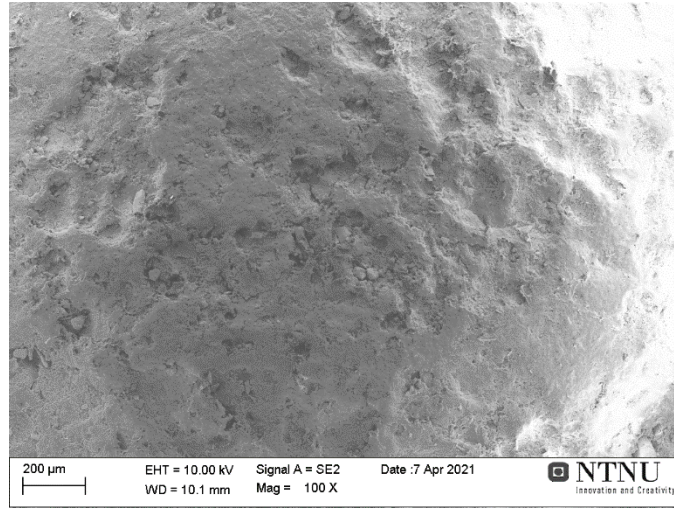
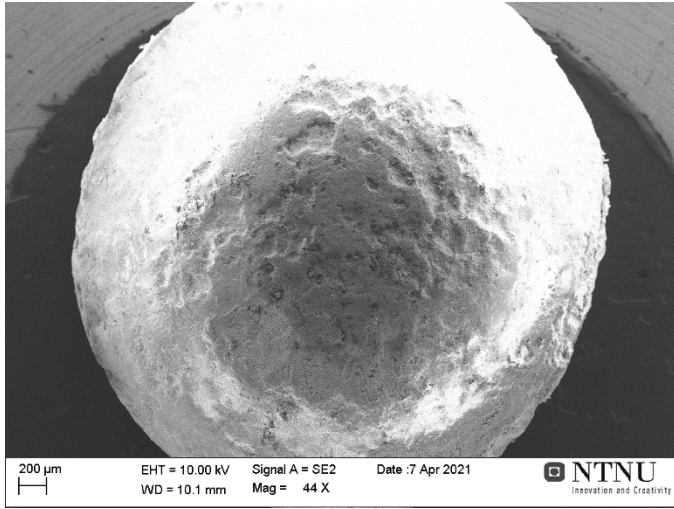


2021-262 Balito 17

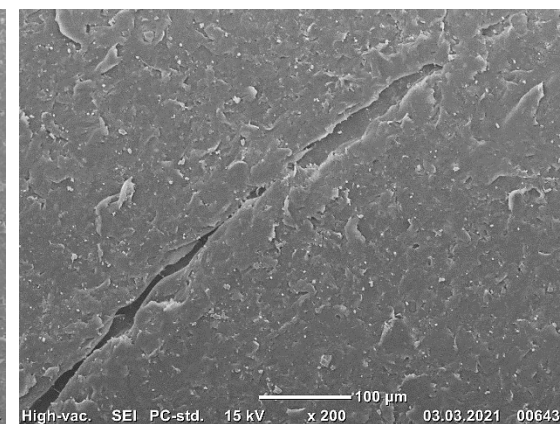
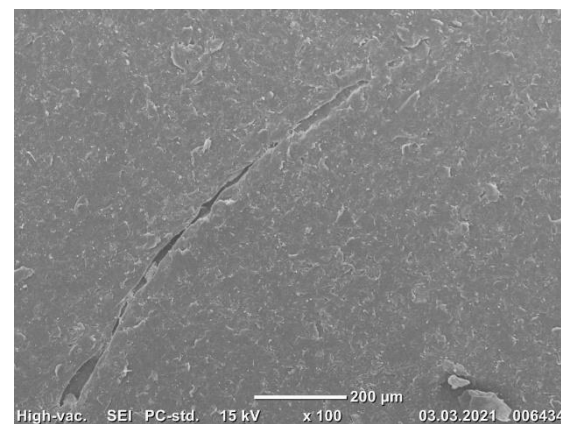
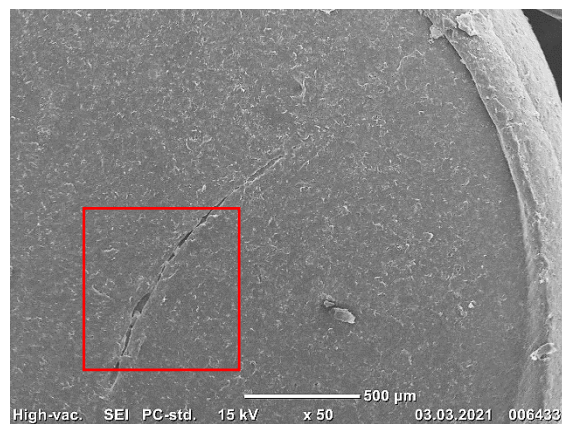


2021-263 Amatikhulu-Northern KZN 18

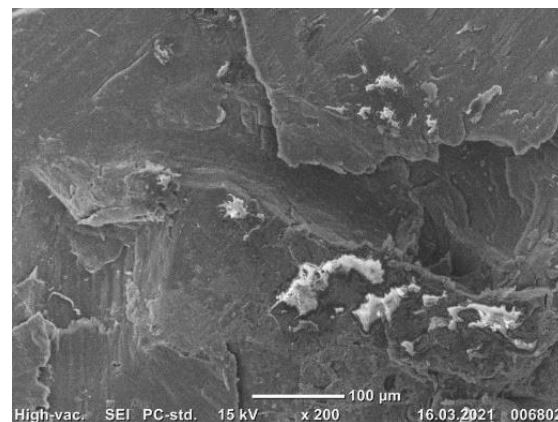
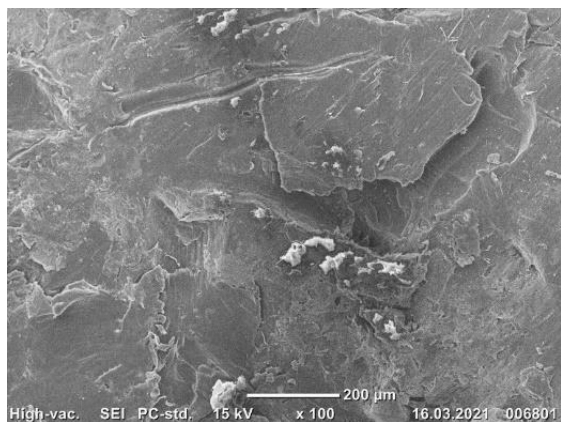
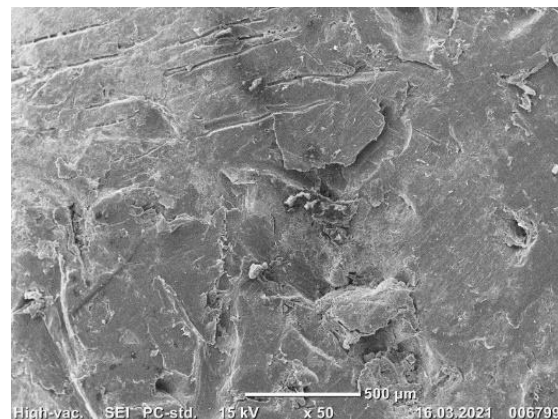
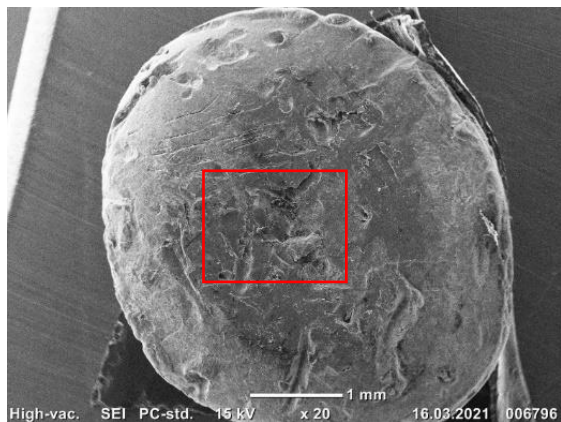


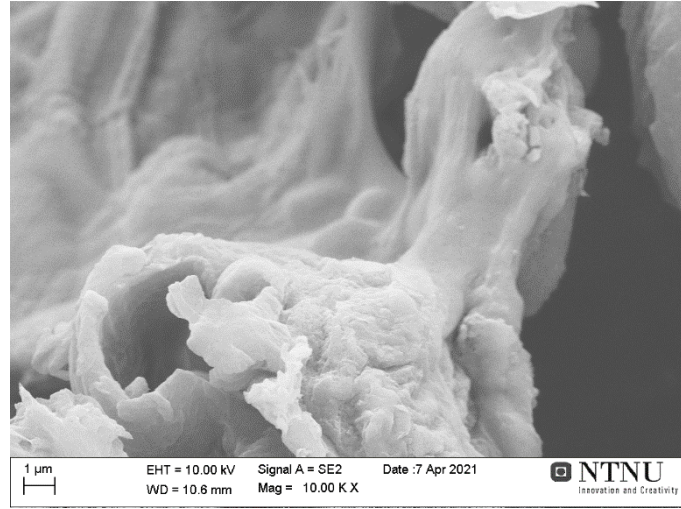
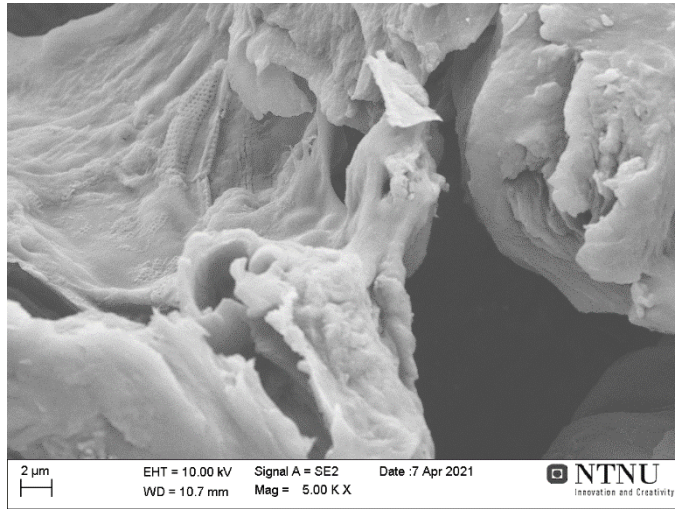
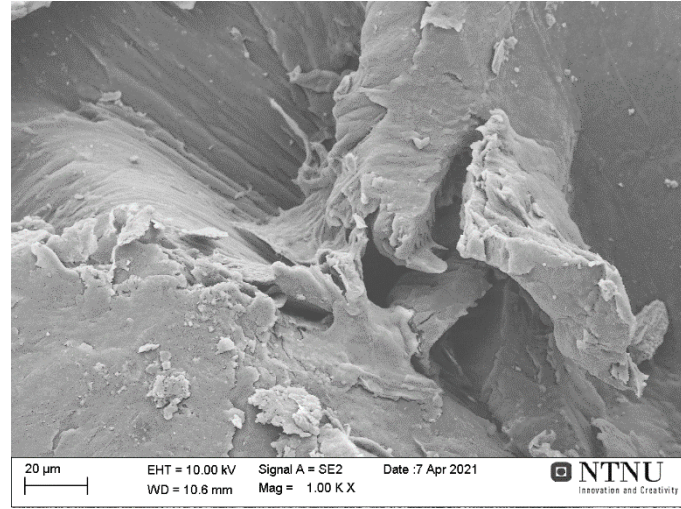
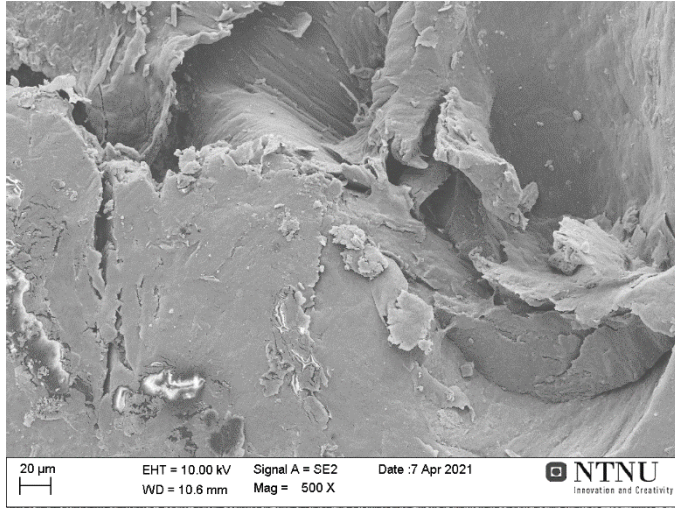


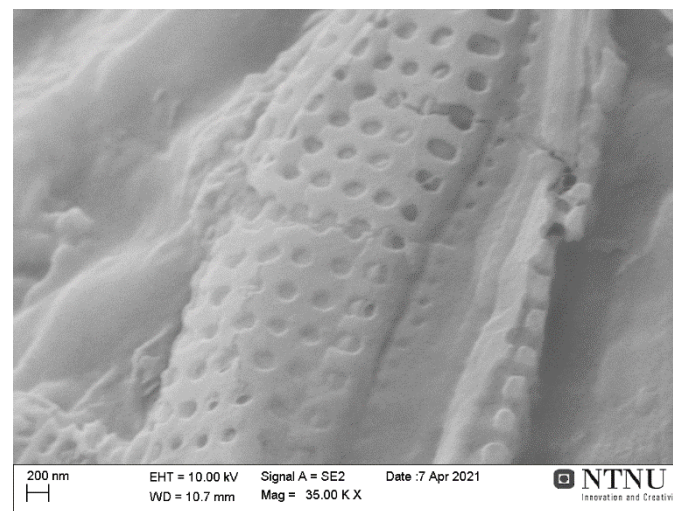
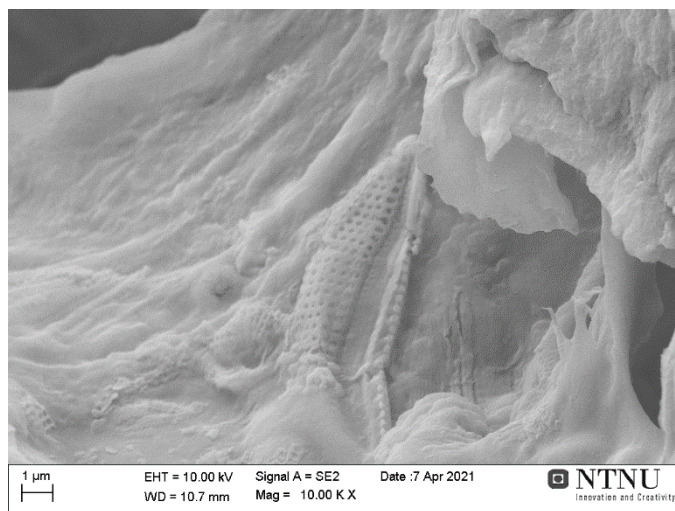
2021-264 Amatikhulu-Northern KZN 33



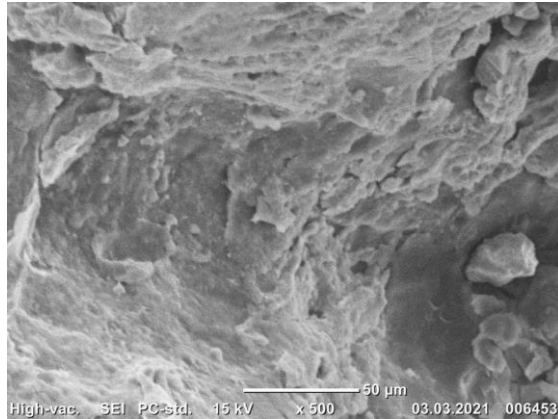
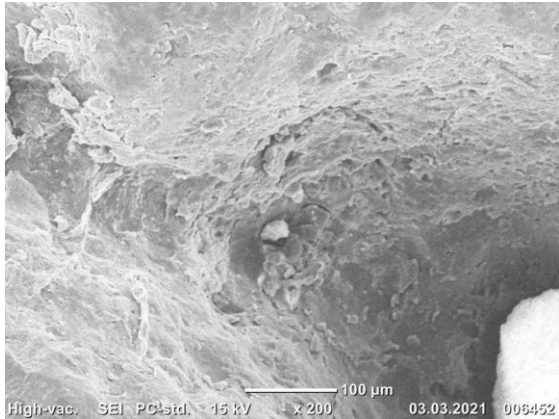
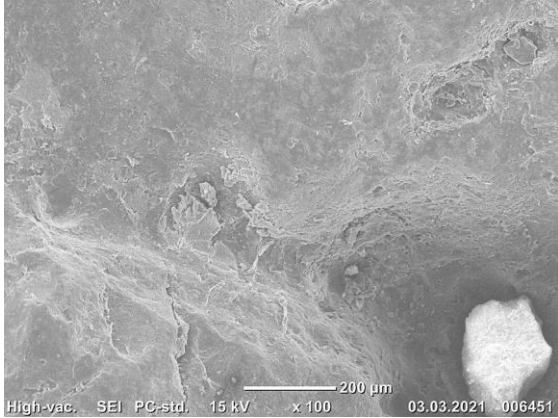
2021-265 Port Dunford Northern KZN 19



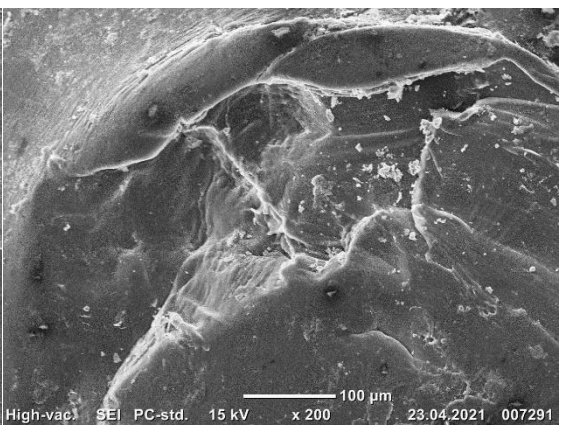
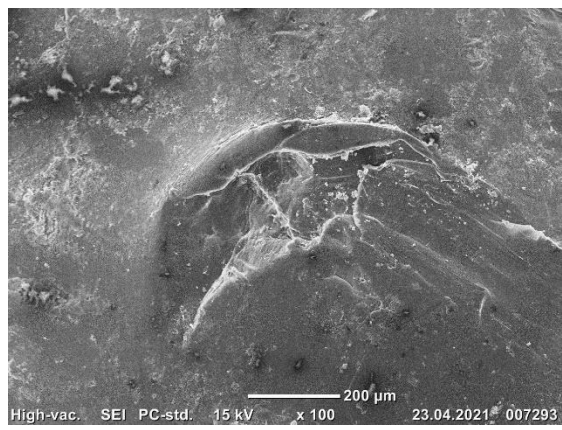
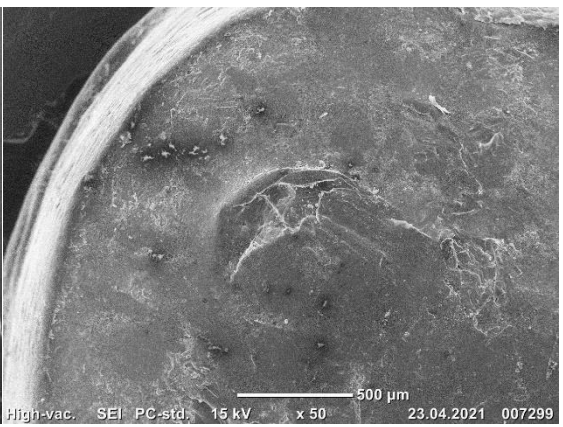
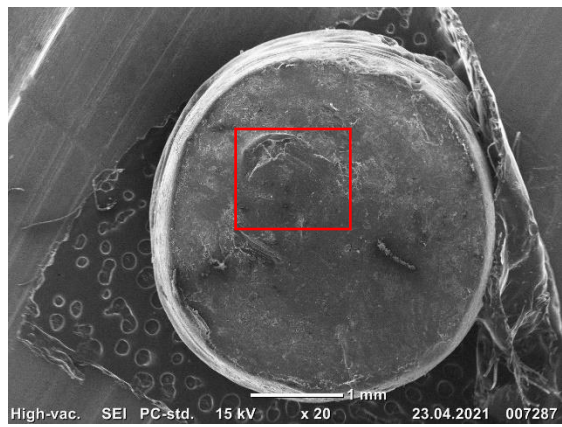


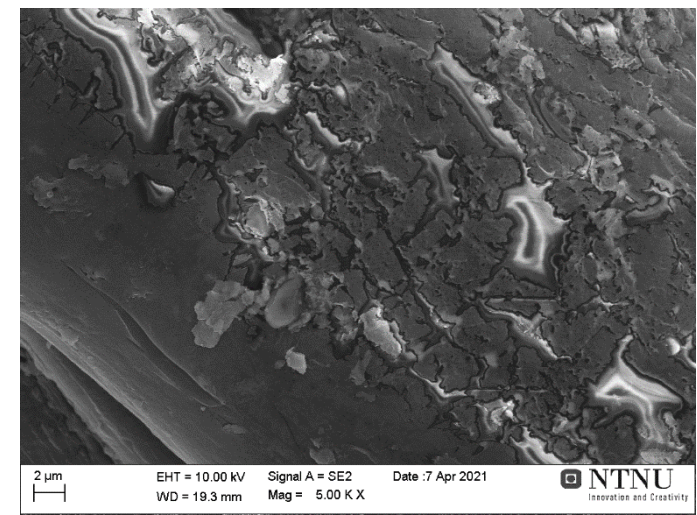
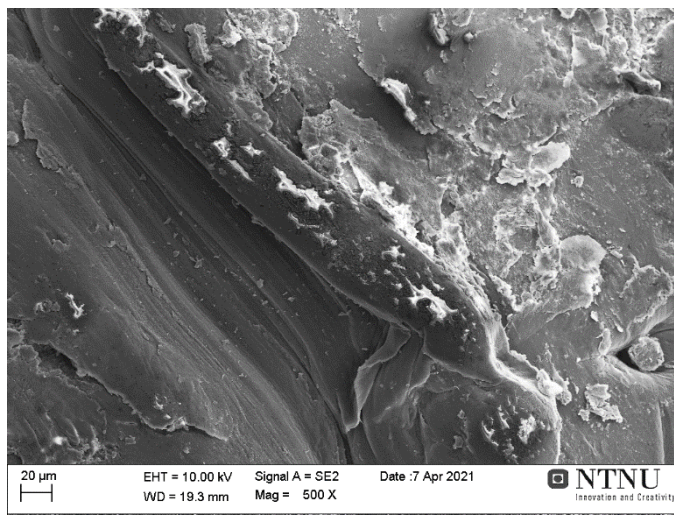
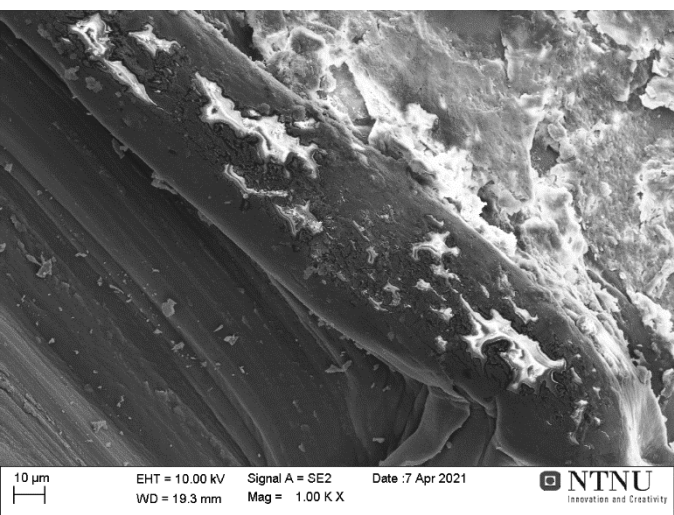
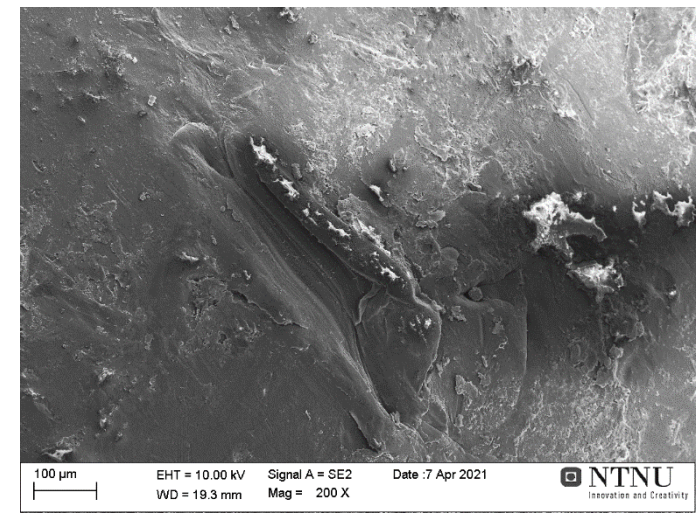
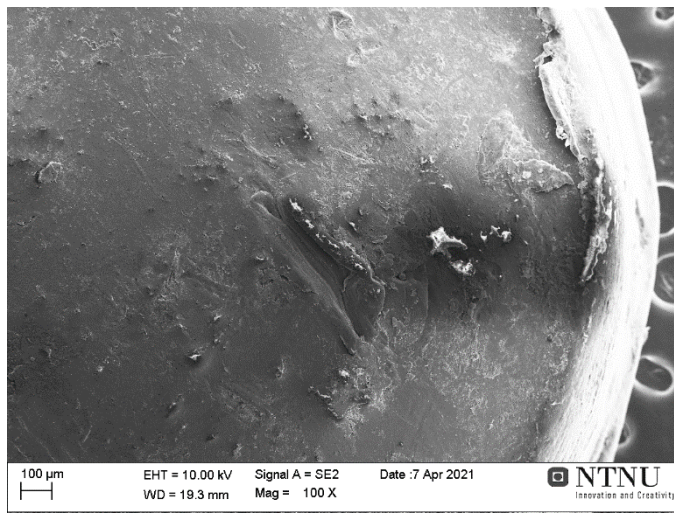
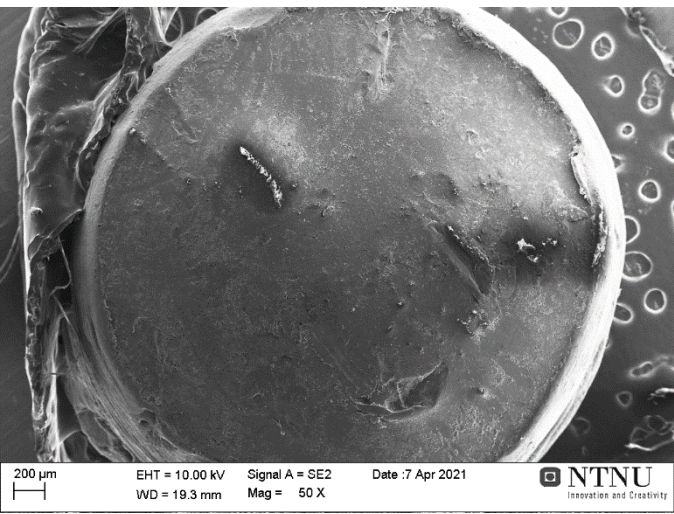


2021-266 Richards bay Northern KZN 20

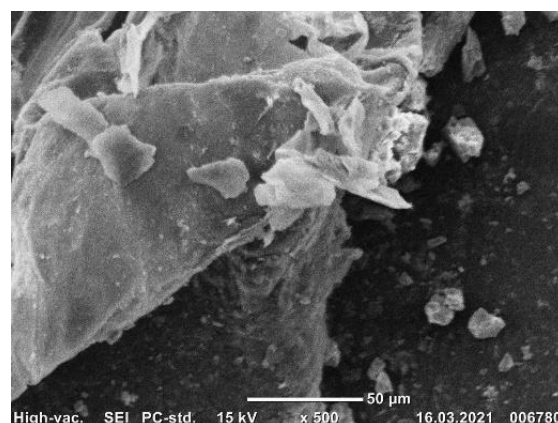
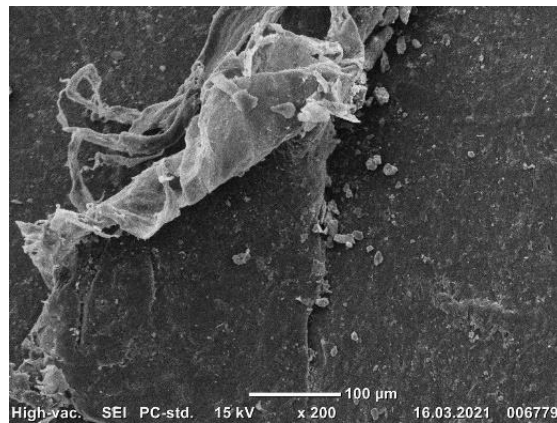
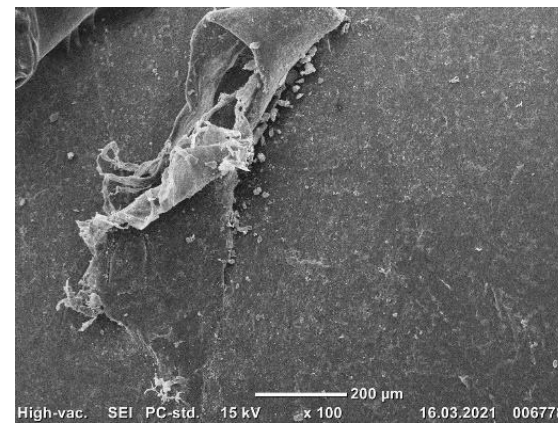
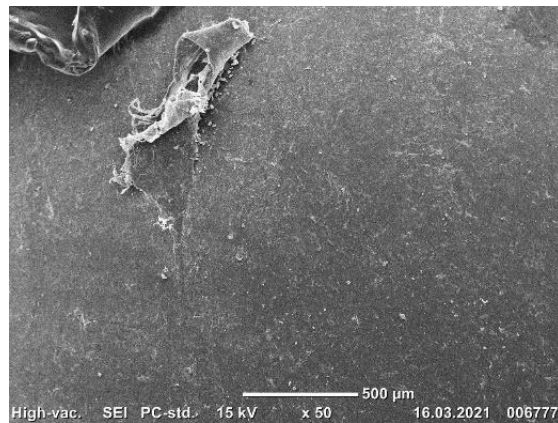
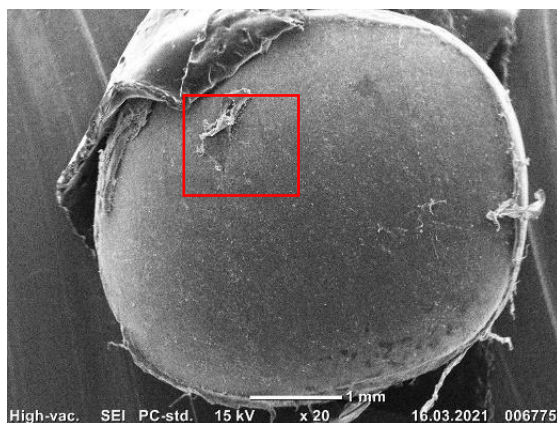
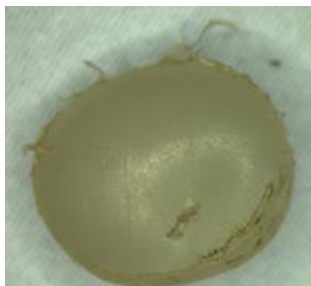


2021-267 Uzumbe Hibberdene Southern KZN 21

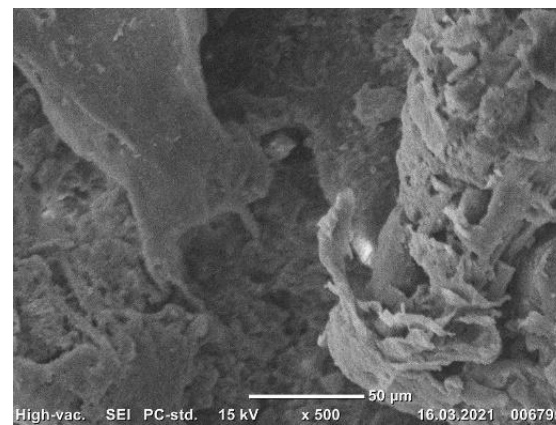
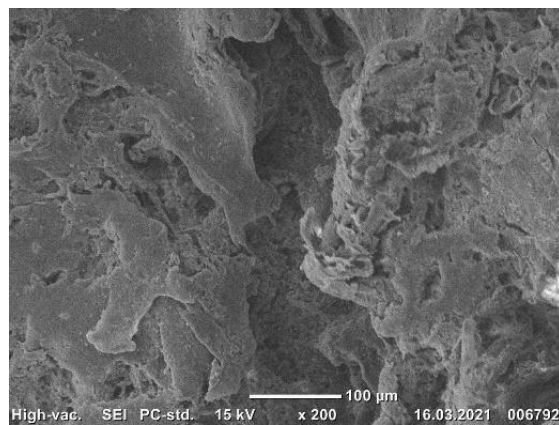
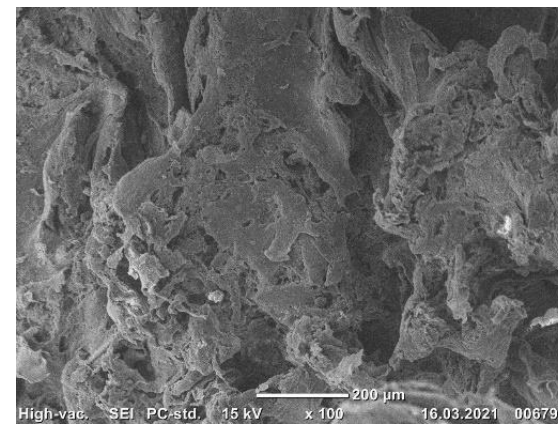
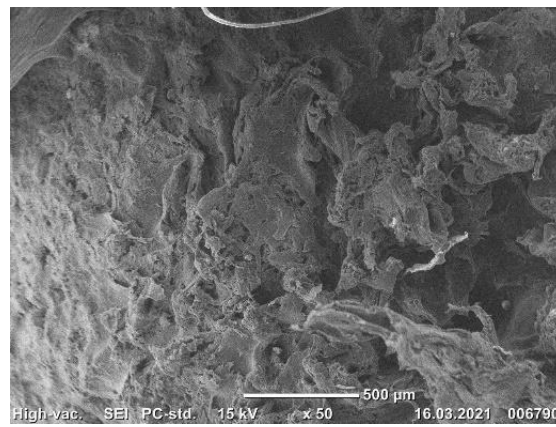
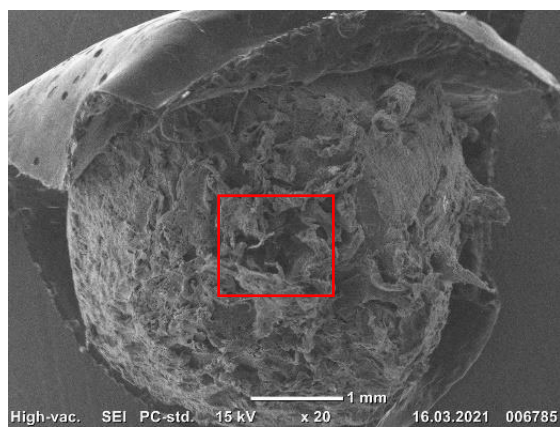
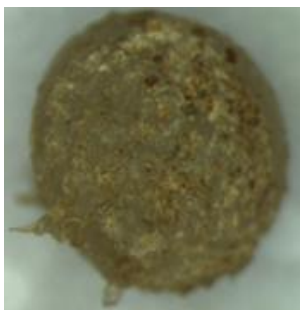


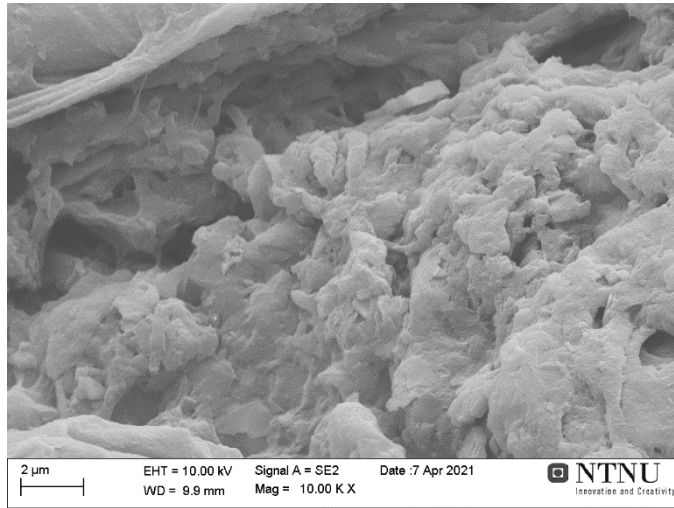
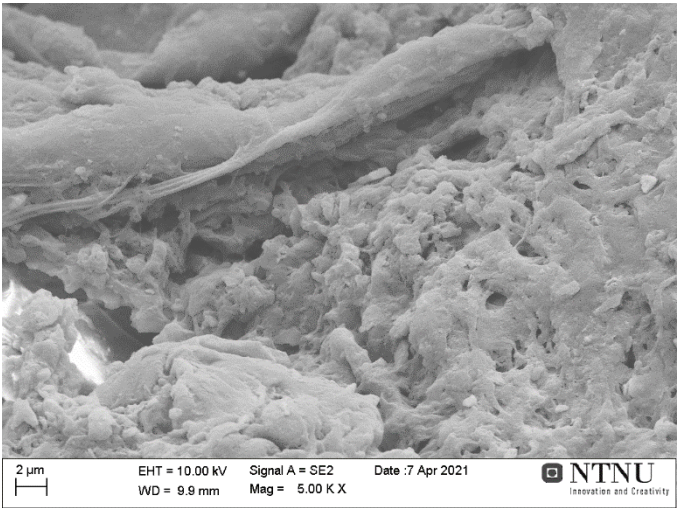
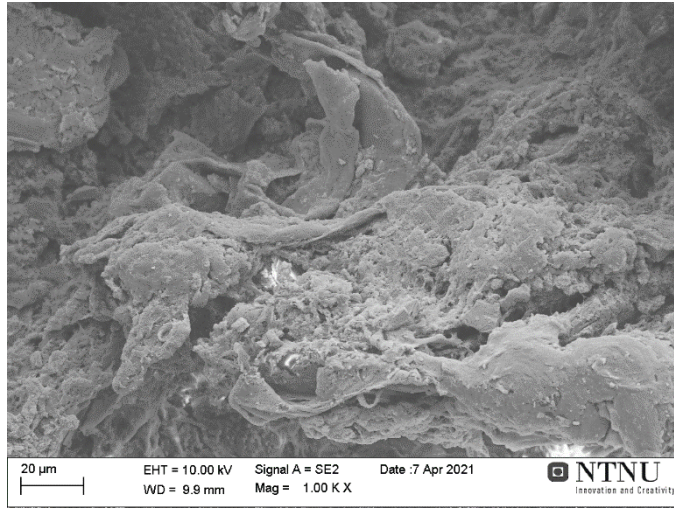
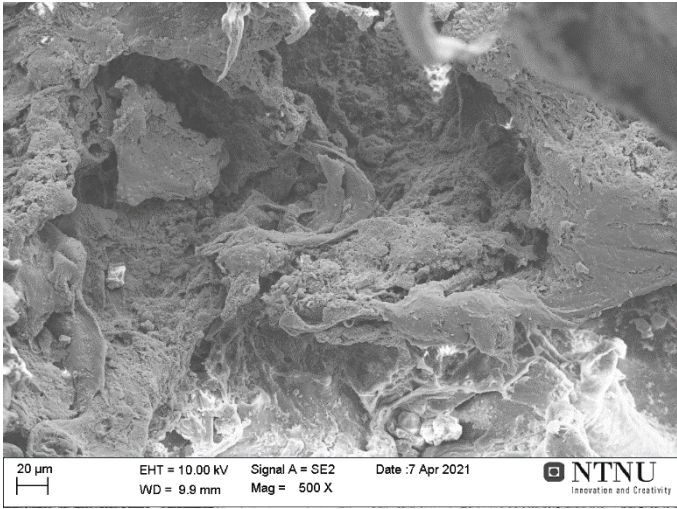


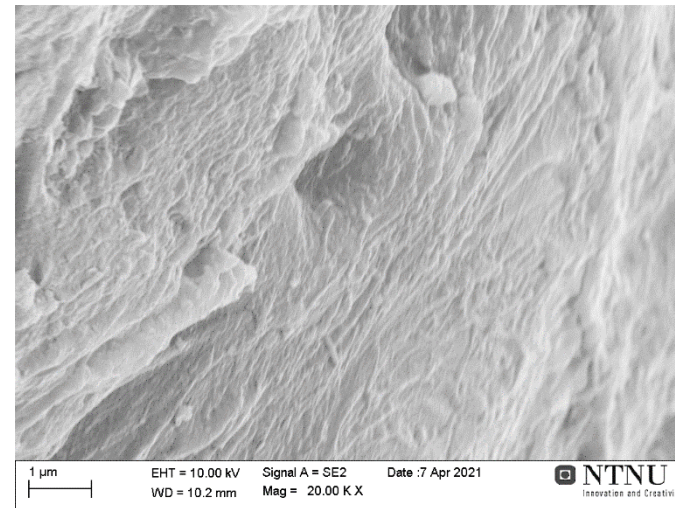
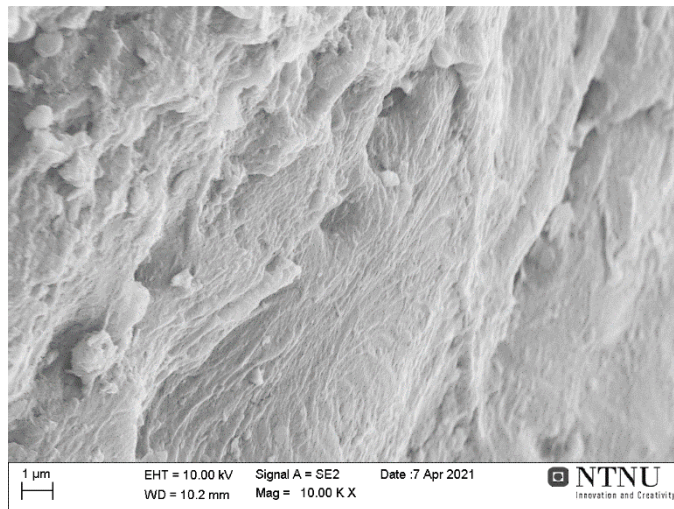
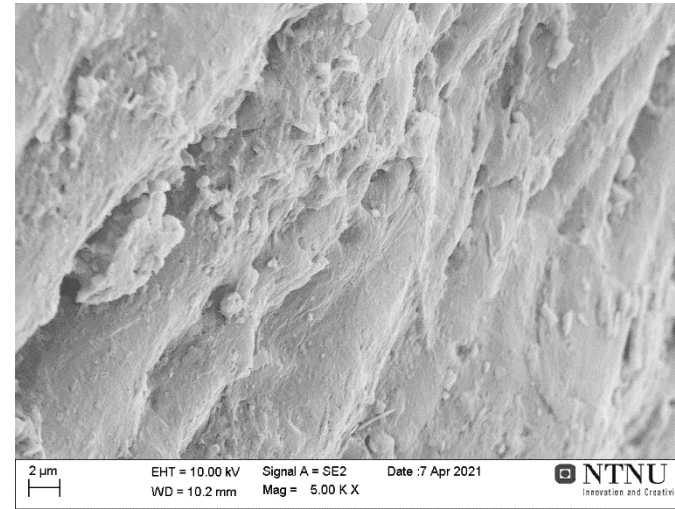
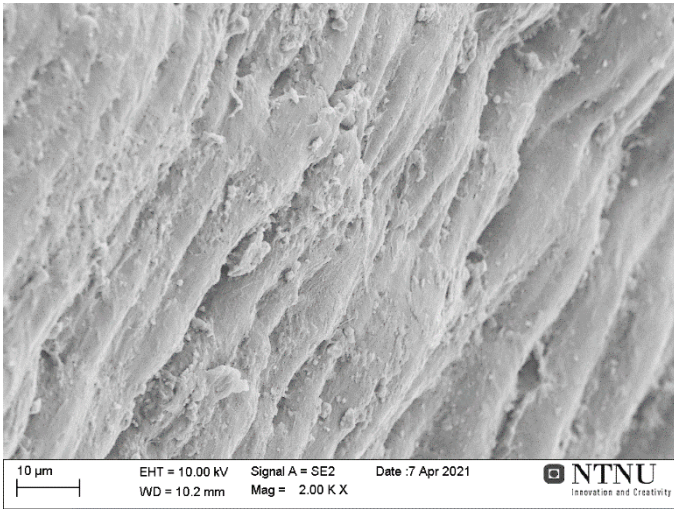
2021-268 Ushaka/vetches-Durban 2



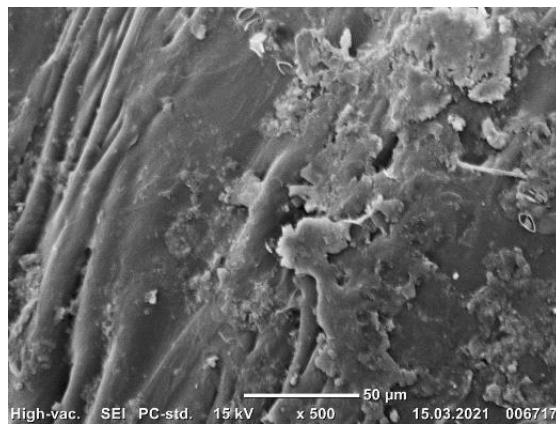
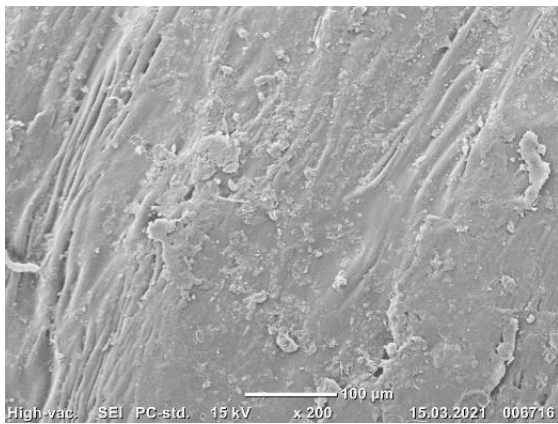
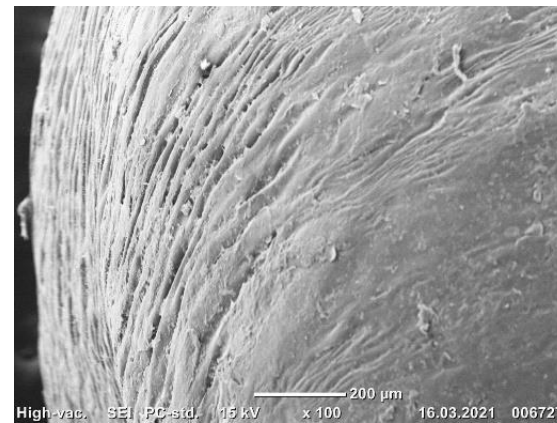
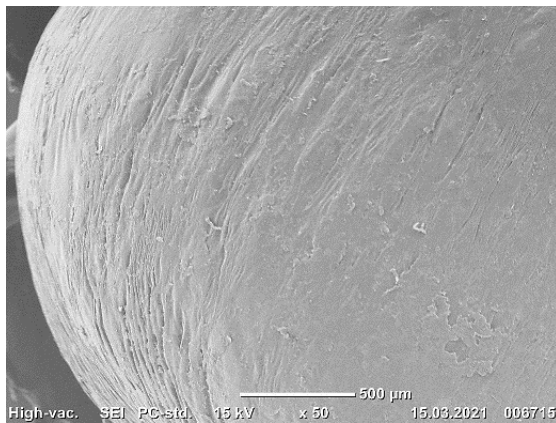
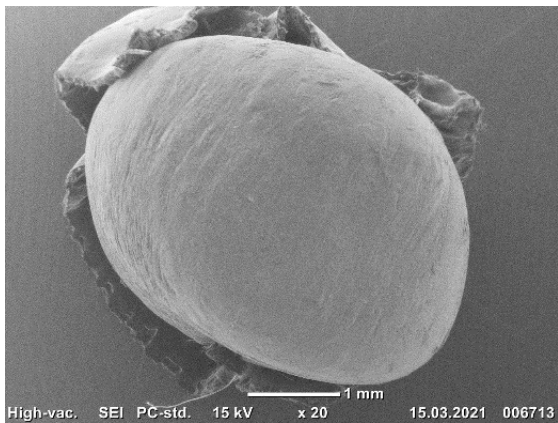
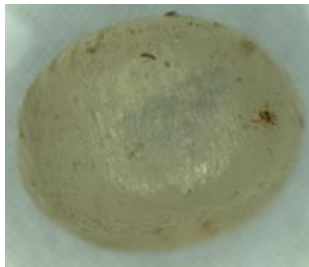
2021-269 Bike and bean Durban 26



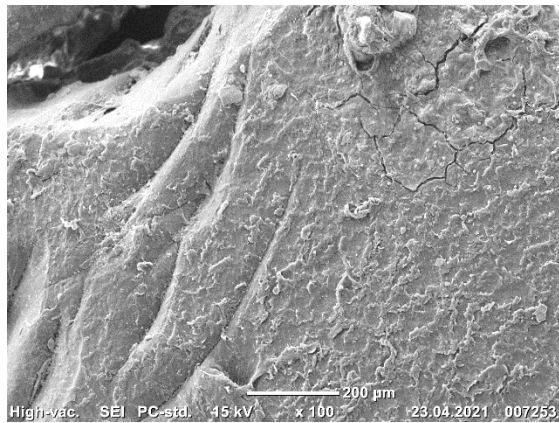
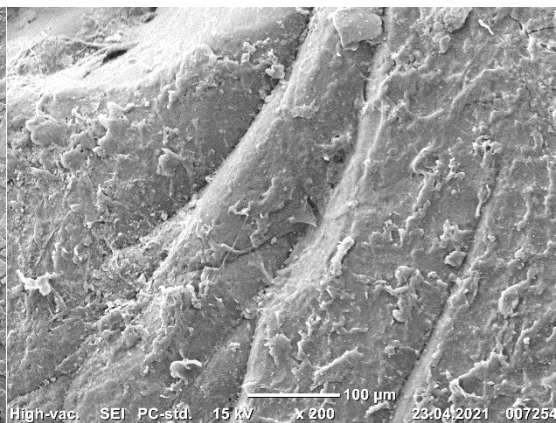
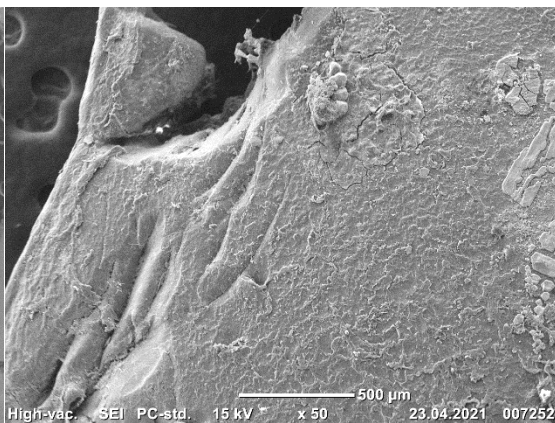
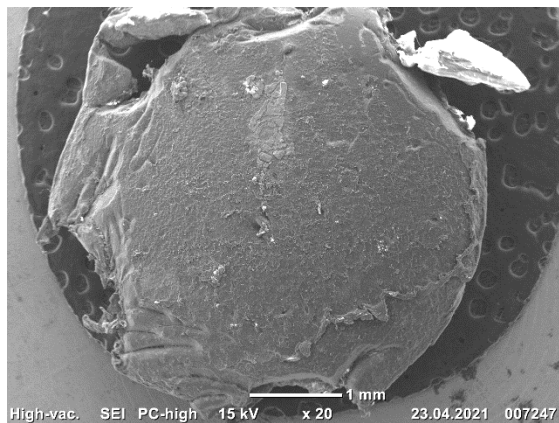


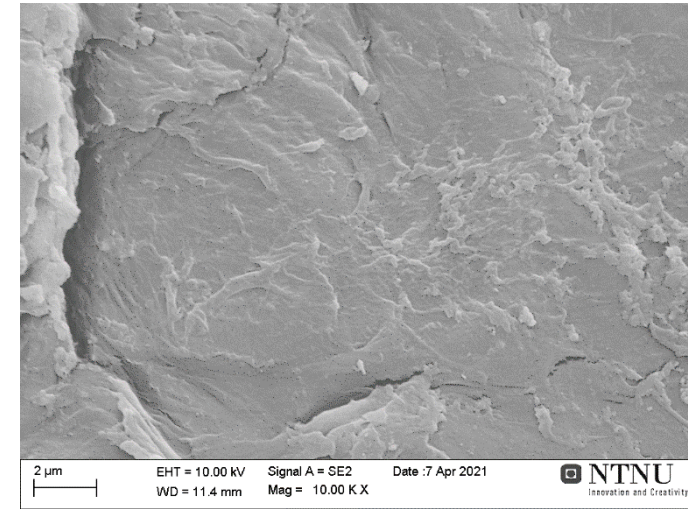
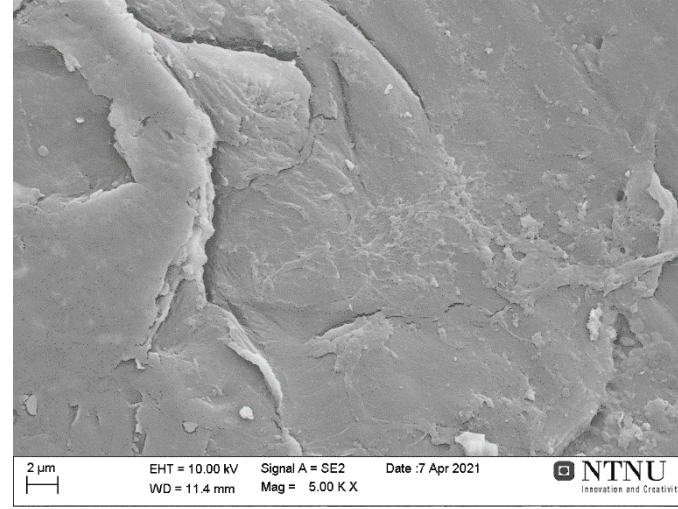
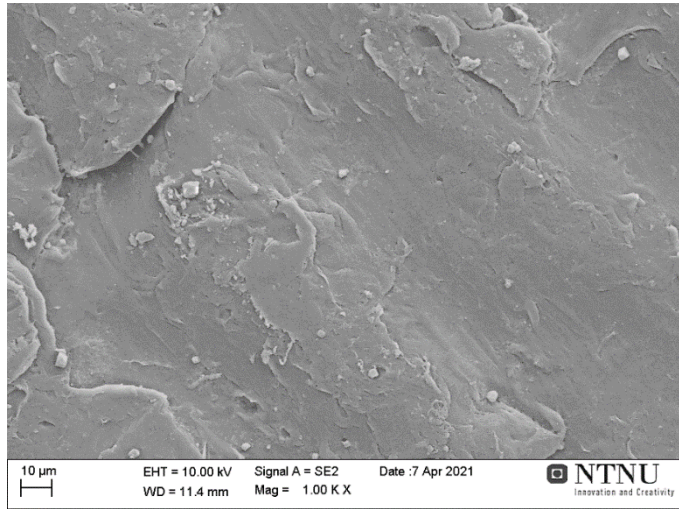
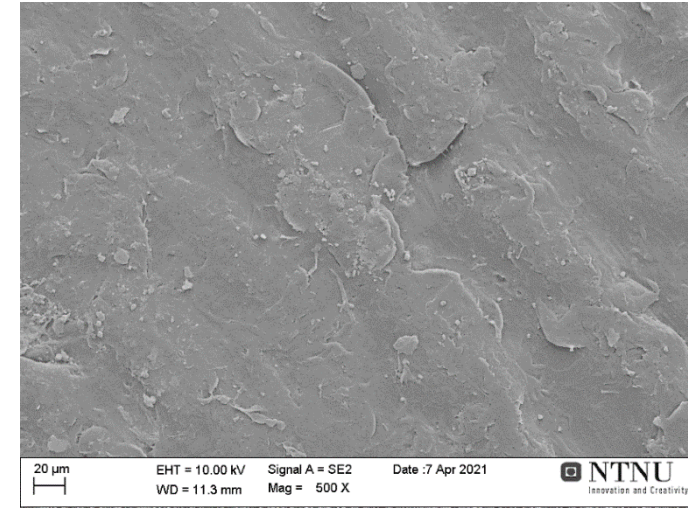
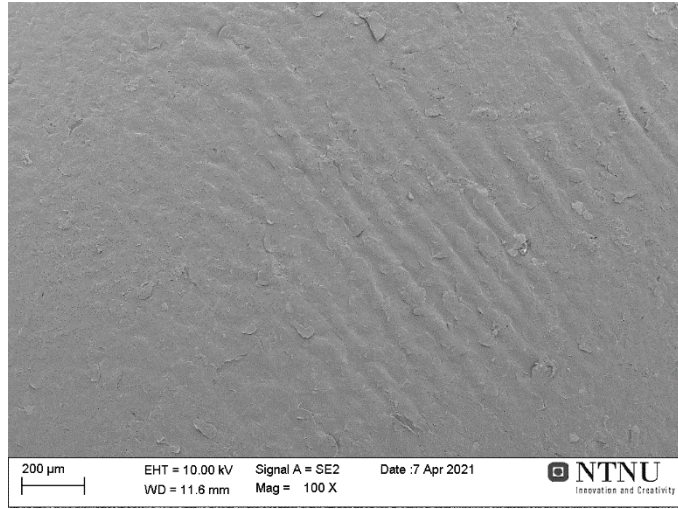
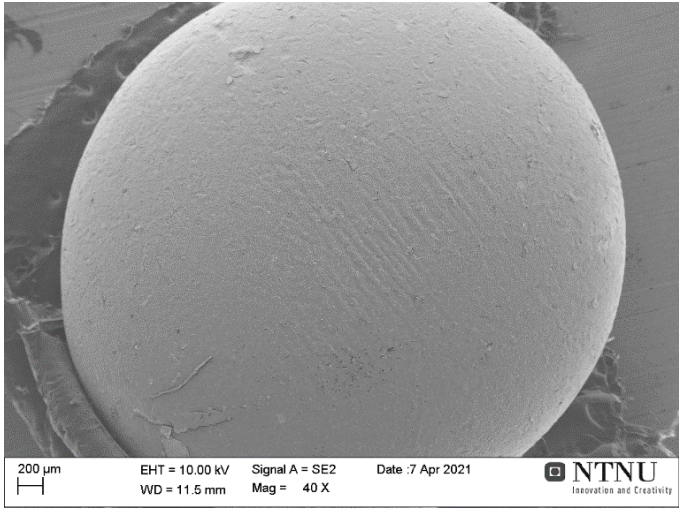


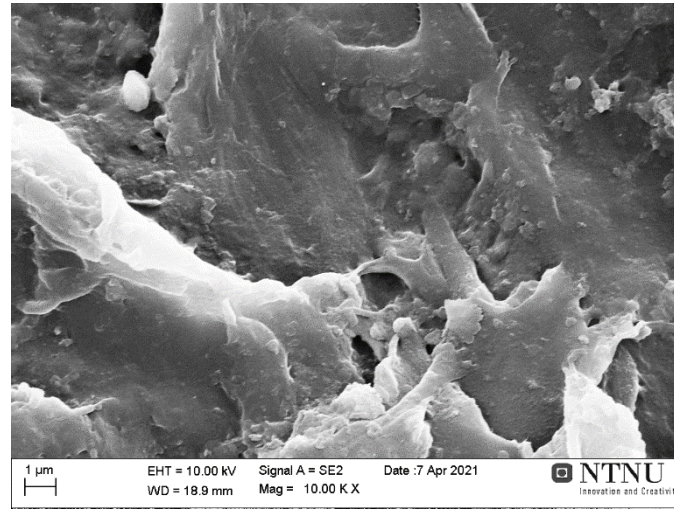
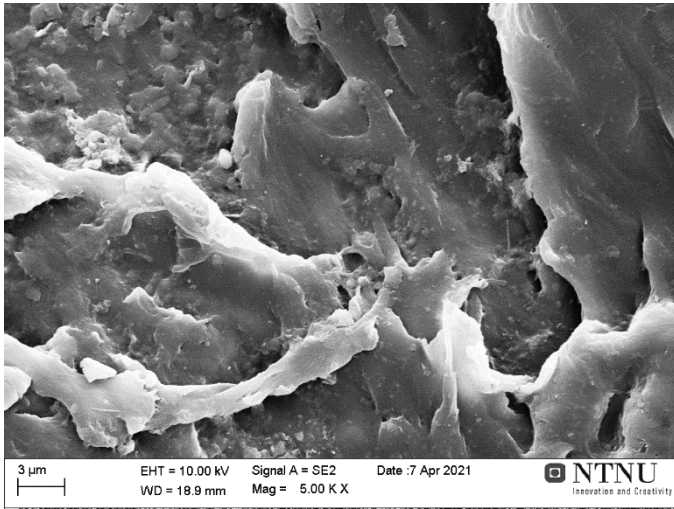
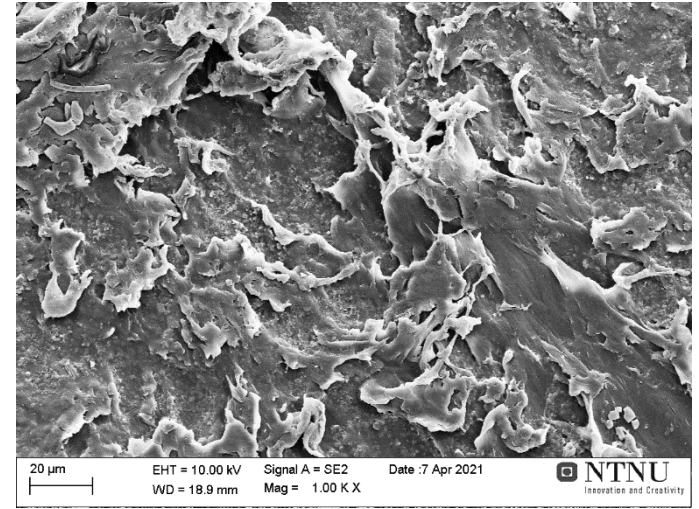
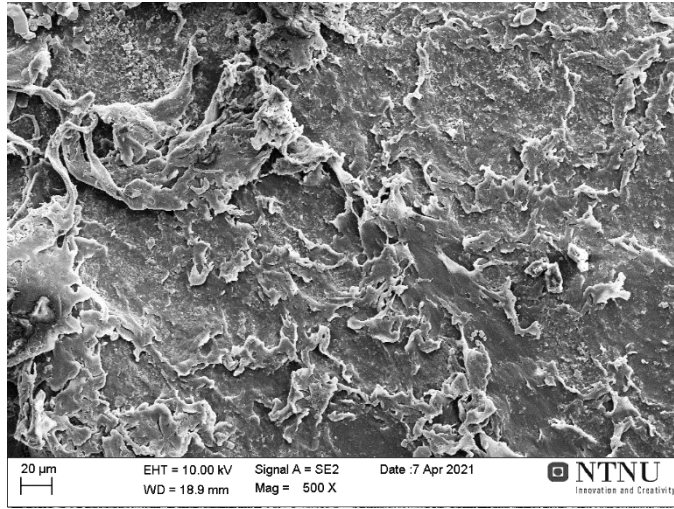
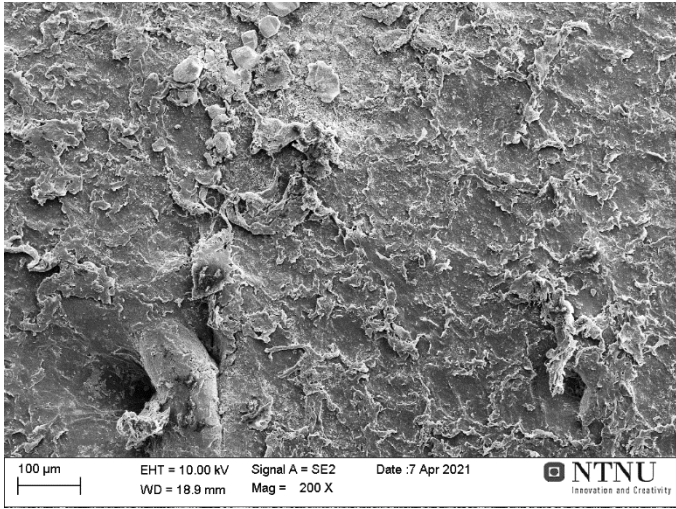
2021-270 RYNC-Durban harbour 27

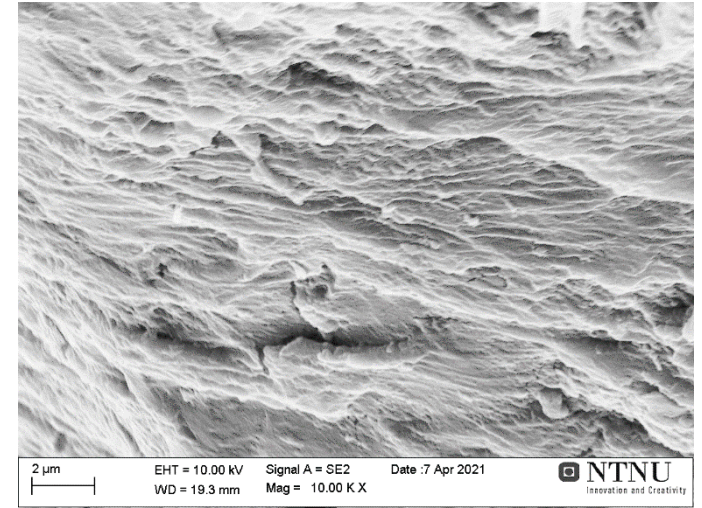
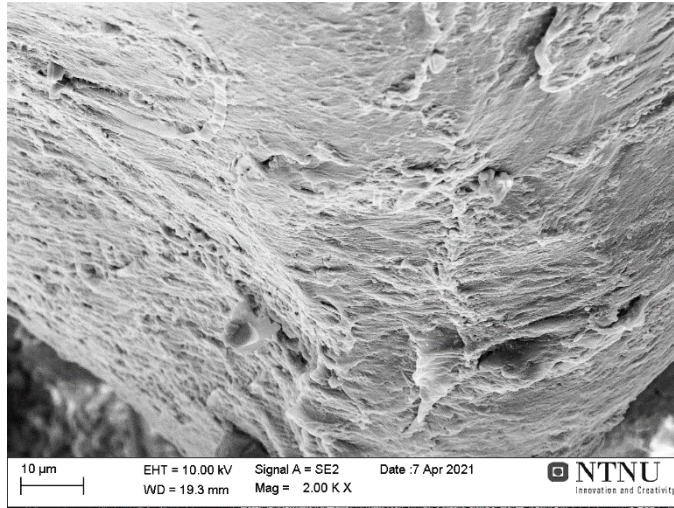
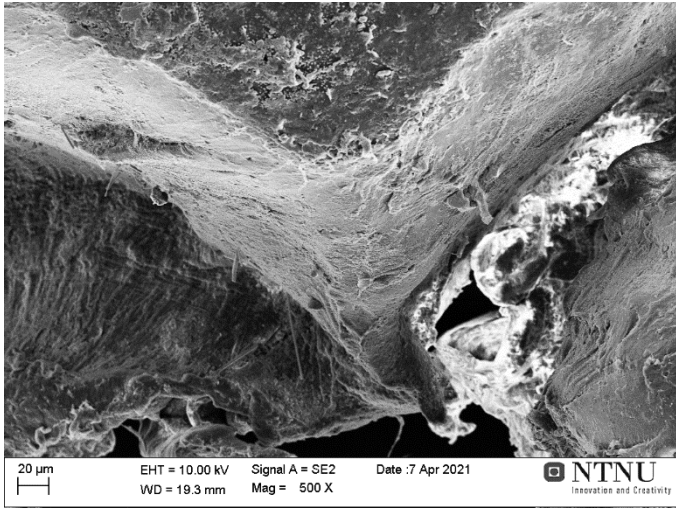


2021-271 Balito- Northern KZN 28

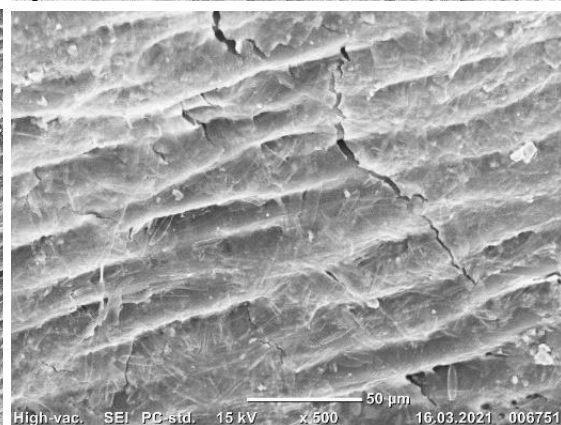
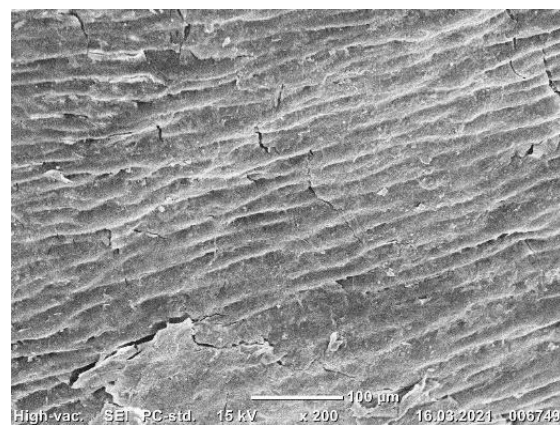
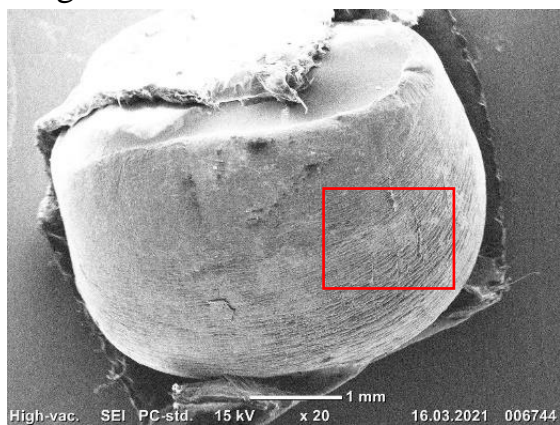


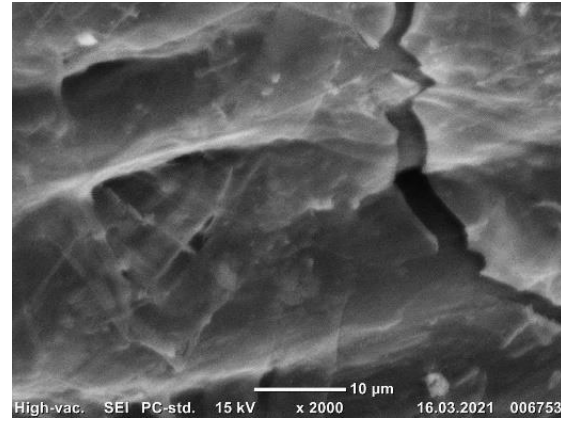
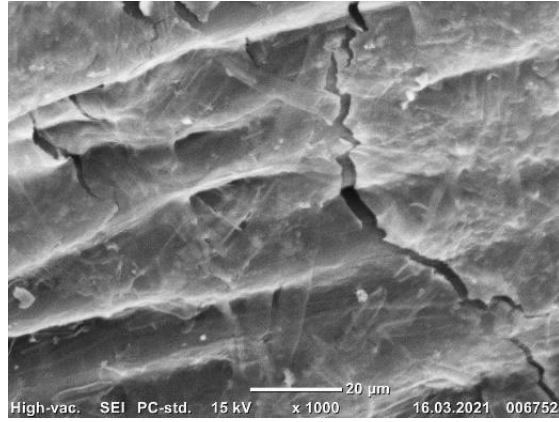




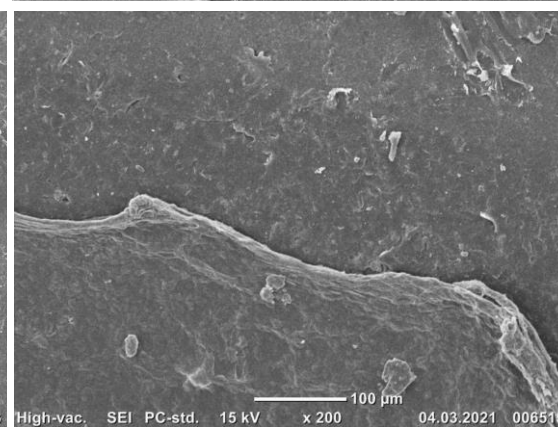
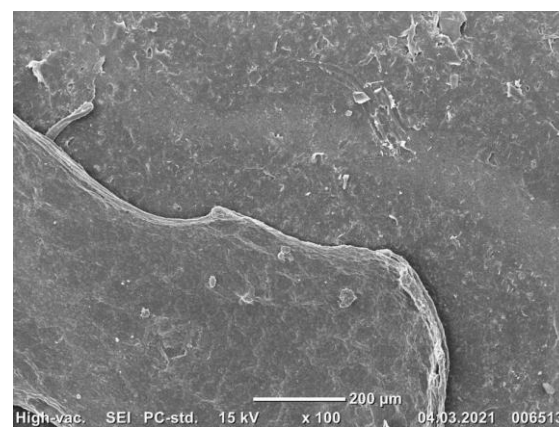
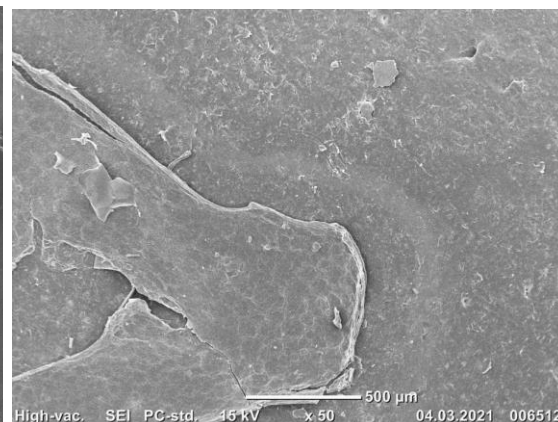
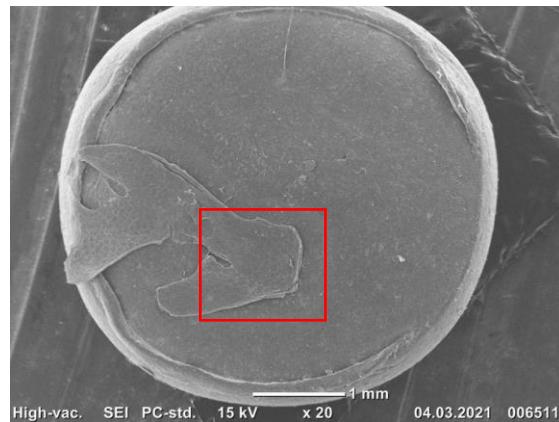
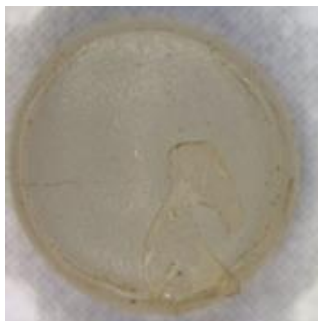


2021-272 Cola beach sedgefield WC

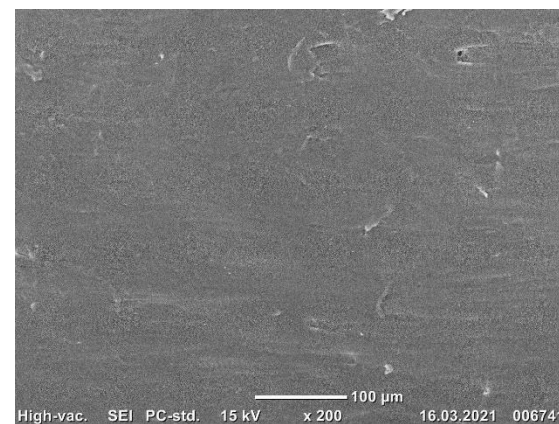
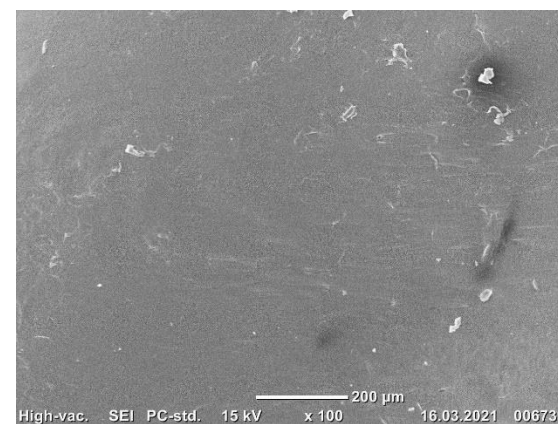
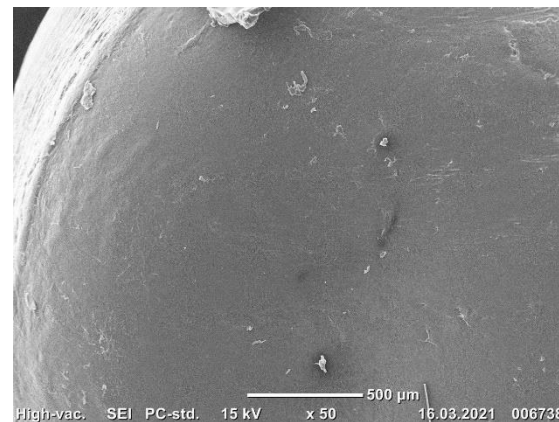
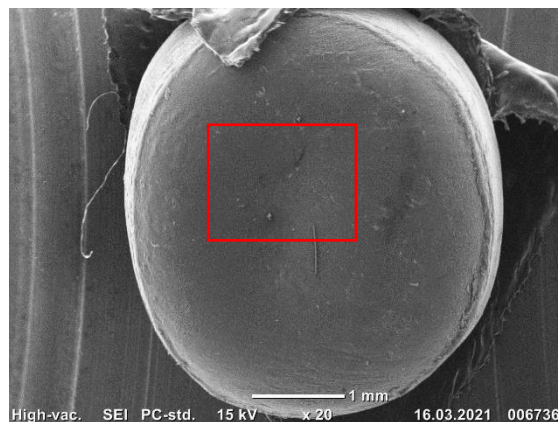
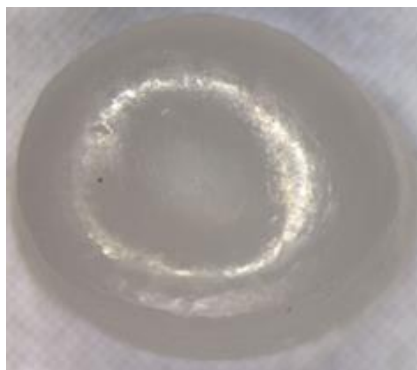


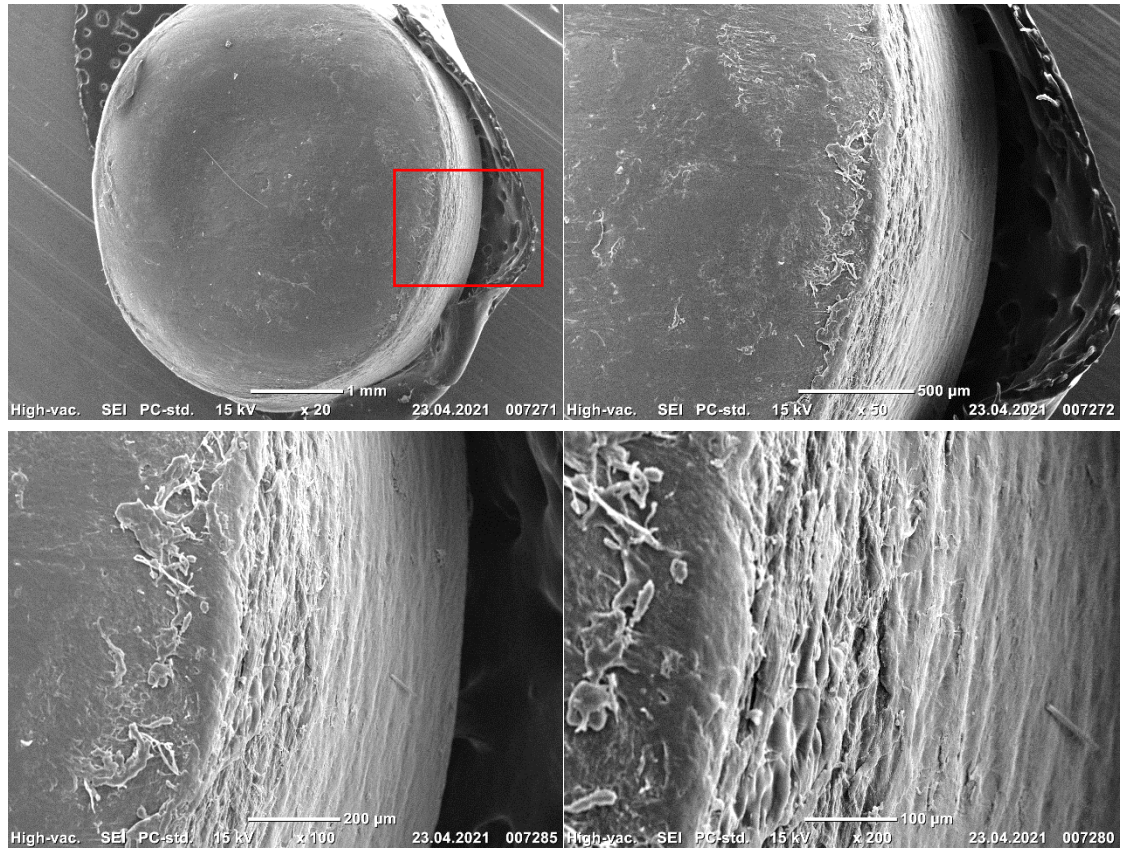


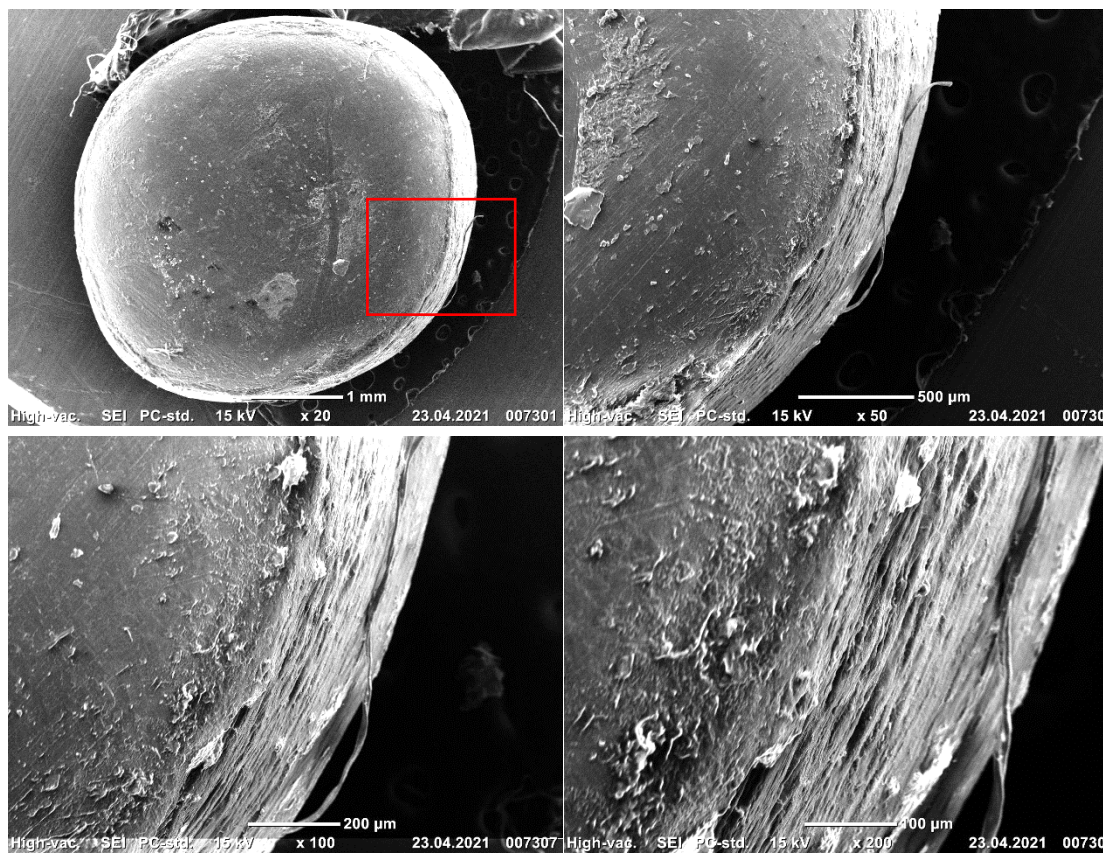
2021-273 Tinley Manor – Northern KZN 30



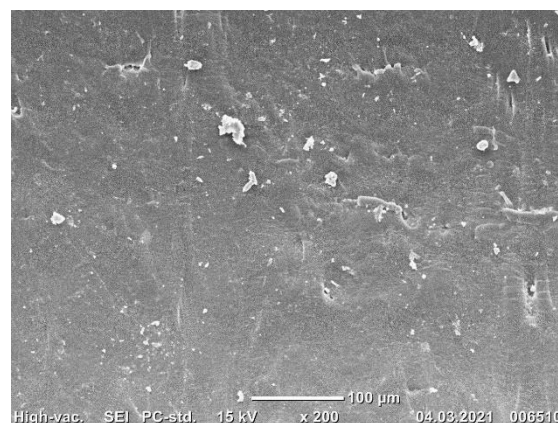
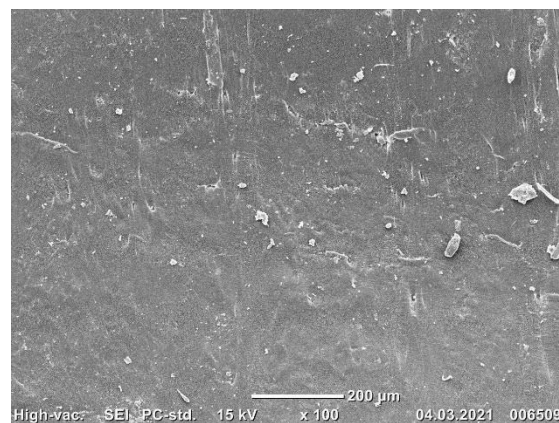
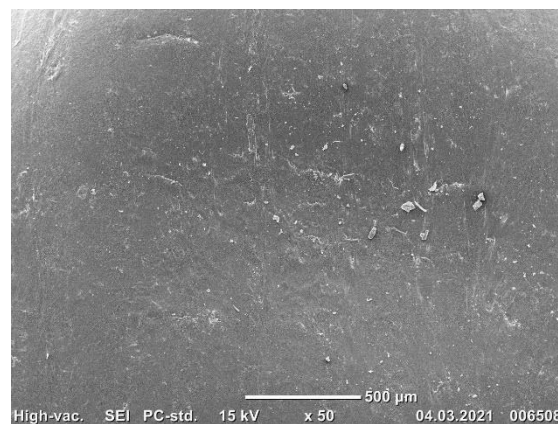
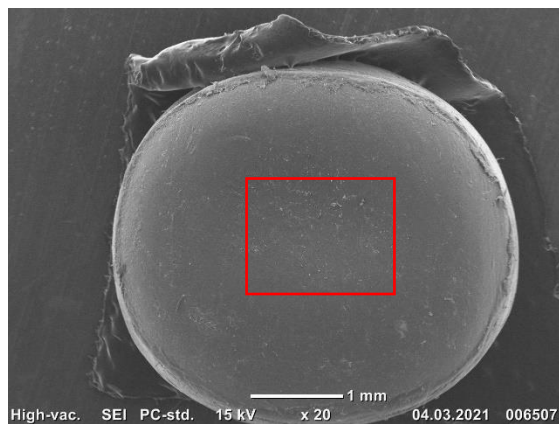
2020-5372 Politibeslag



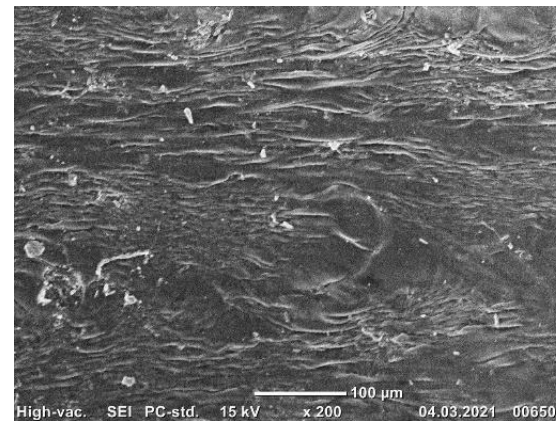
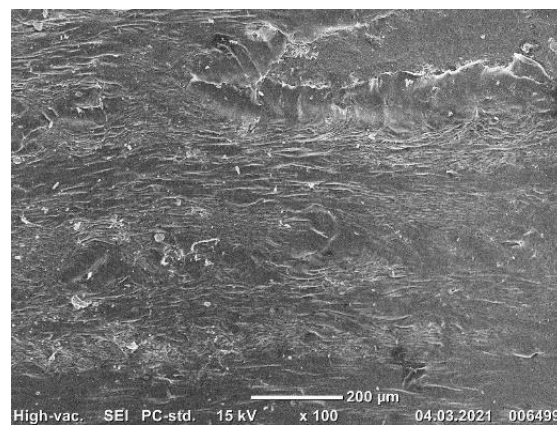
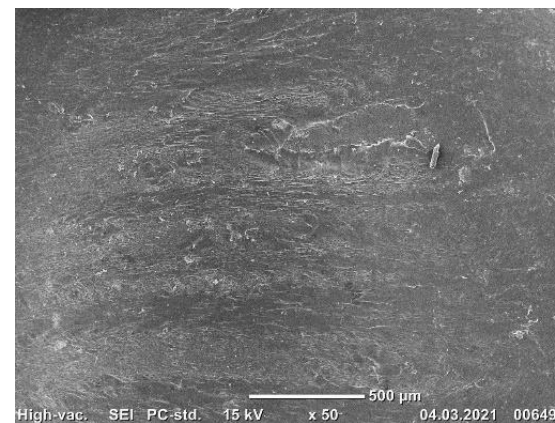
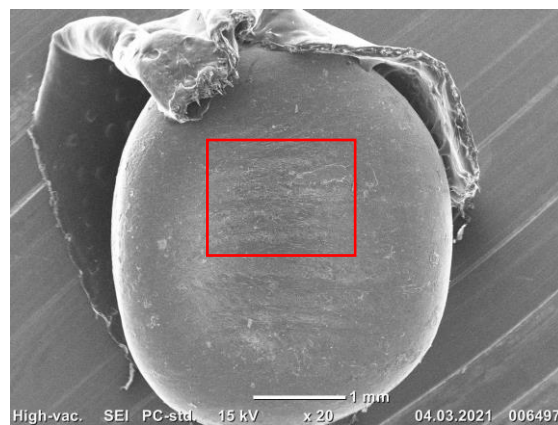
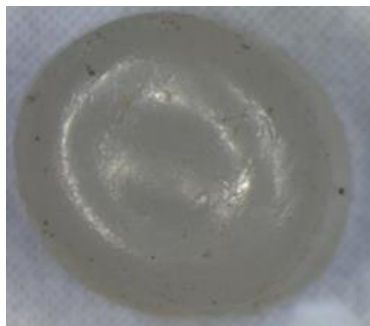




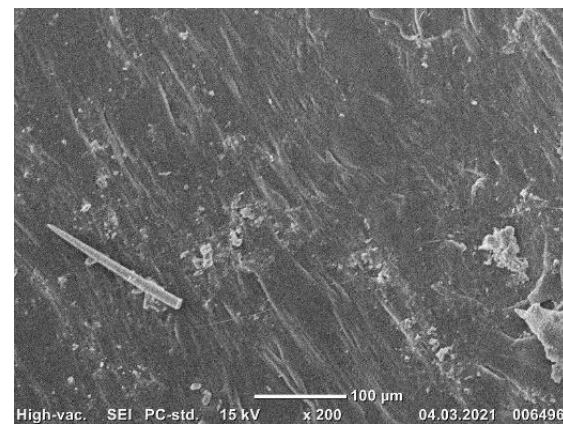
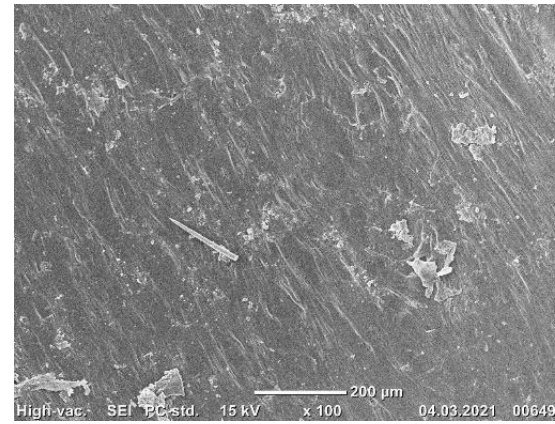
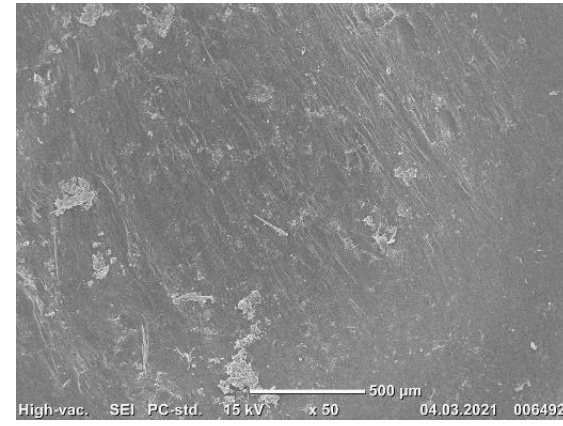
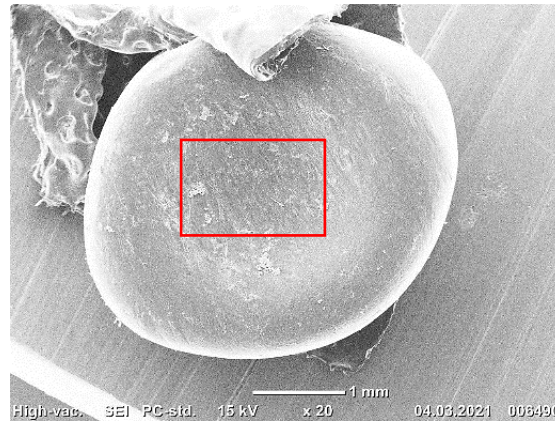
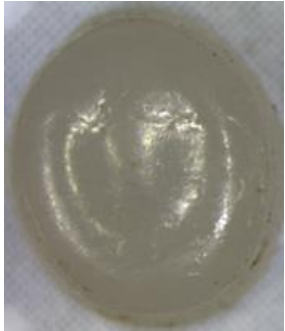
2020-6033 Arendal kommune



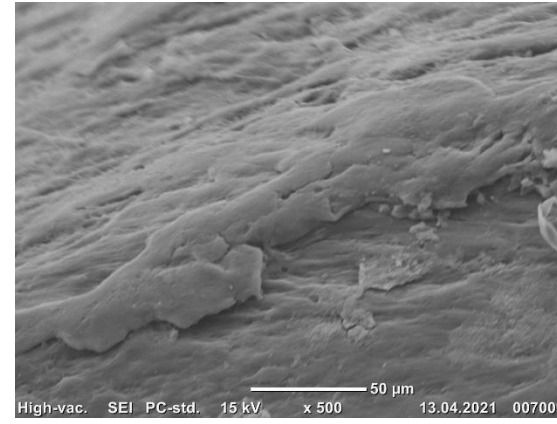
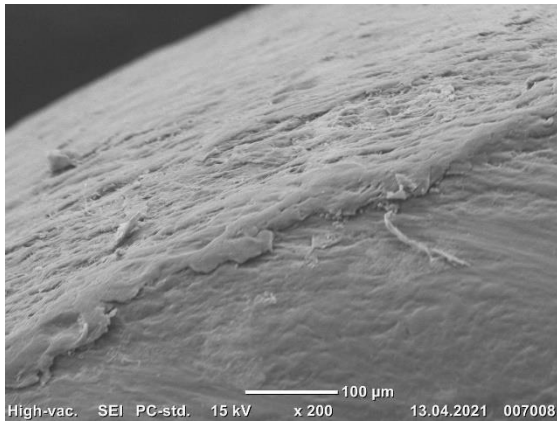
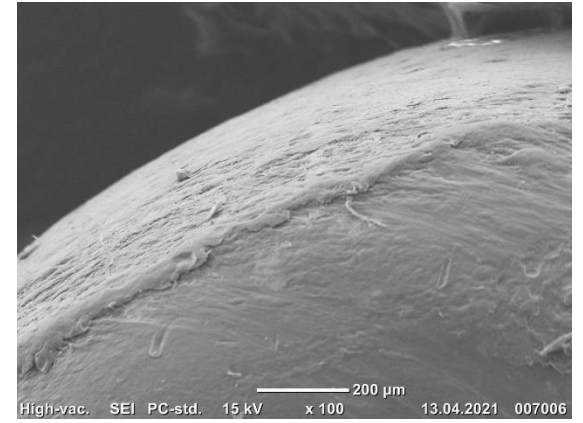
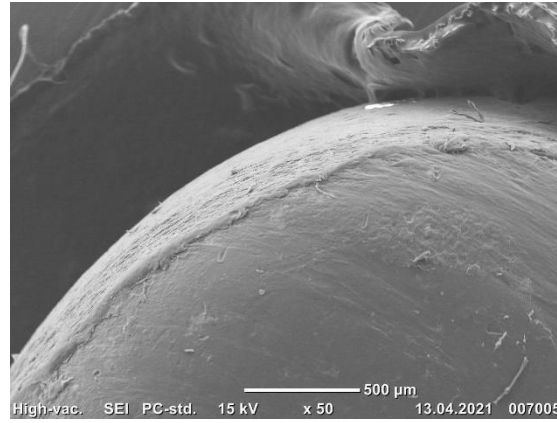
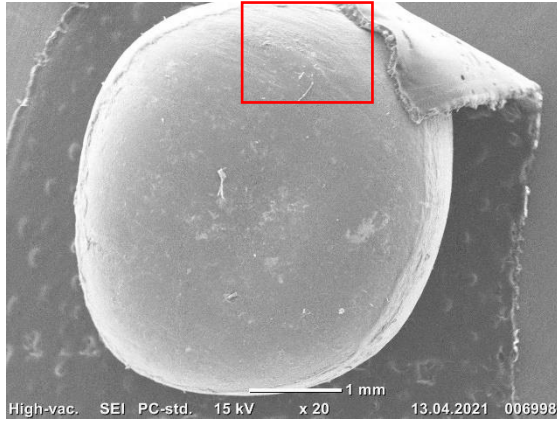
2020-6154 Skjeøy, Østfold



2021-274 Eldøya



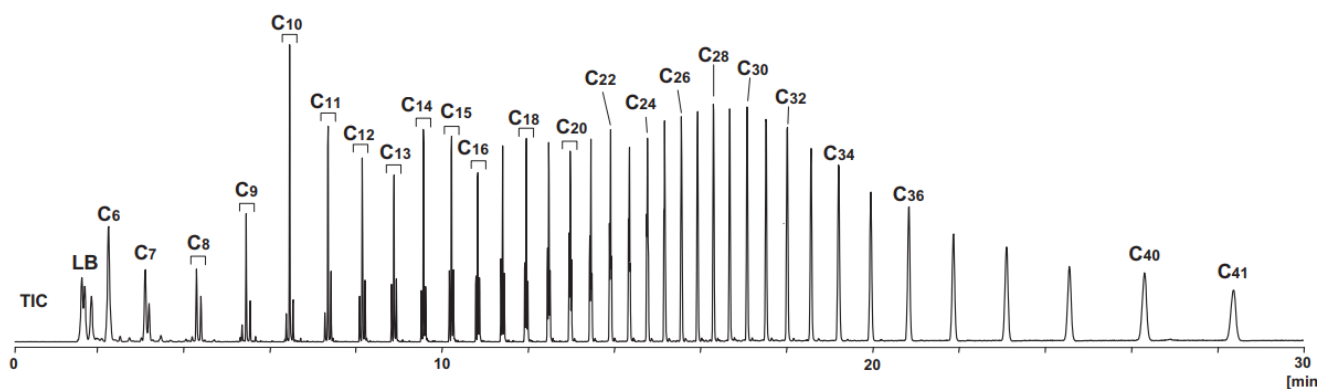
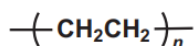
2021-2118 Merraponna, Østfold



Vedlegg 4: Standard-pyrogrammer med tilhørende data

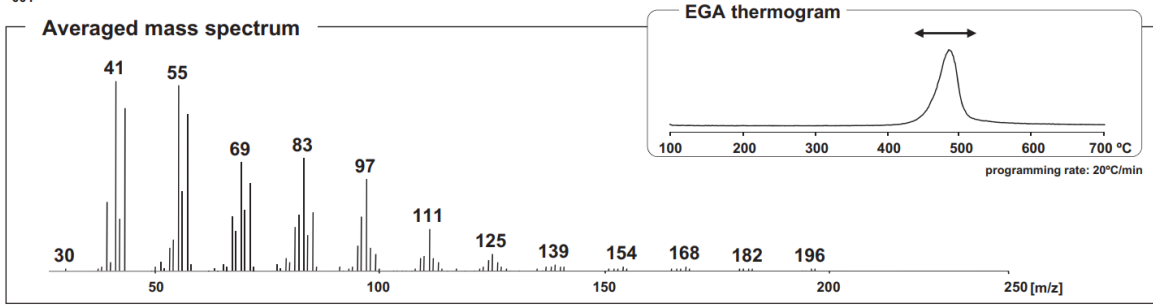
Polyetylen:

001 Polyethylene (high density); PE(HDPE)



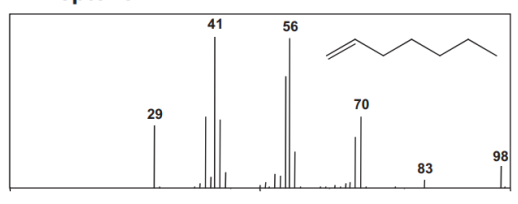
Peak Notation	Assignment of Main Peaks	Molecular Weight	Retention Index	Relative Intensity
LB	propylene + propane	42; 44	300	43.7
C6	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	84	583	91.8
C7	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	98	689	42.4
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	100	700	19.3
C8	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	110	782	2.1
	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	112	791	25.1
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	114	800	14.3
C9	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$	124	883	5.8
	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	126	892	30.4
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	128	900	10.3
C10	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$	138	983	6.6
	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	140	991	64.2
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	142	1000	10.4
C11	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$	152	1083	7.1
	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	154	1092	49.8
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	156	1100	16.1
C14	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}_2$	194	1385	12.3
	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	196	1392	49.2
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	198	1400	13.5
C20	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}=\text{CH}_2$	278	1985	25.3
	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	280	1993	38.0
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	282	2000	16.2
C30	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$	420	2993	100.0
C40	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{37}\text{CH}_3$	560	3997	94.1
C41	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{38}\text{CH}_3$	574	4096	82.8

001

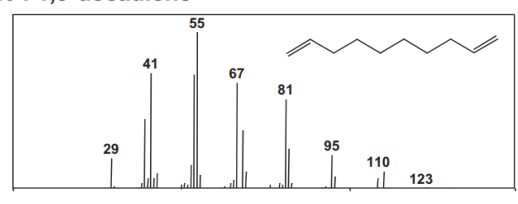


(m/z range : 29 - 600 amu)

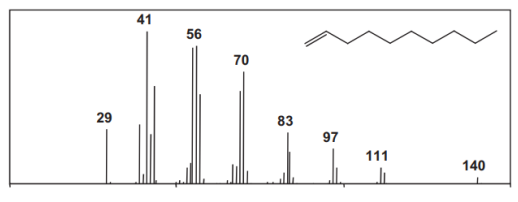
C7 : 1-heptene



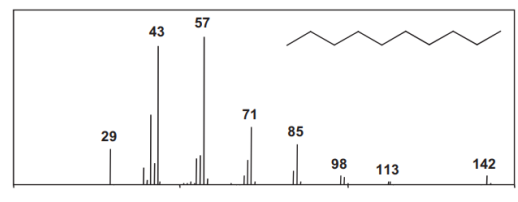
C10 : 1,9-decadiene



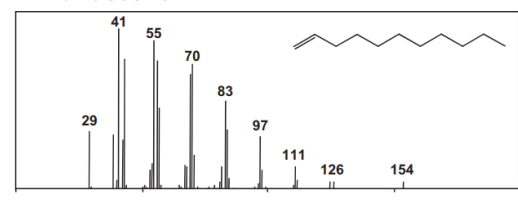
C10 : 1-decene



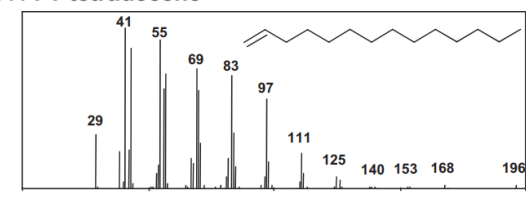
C10 : n-decane



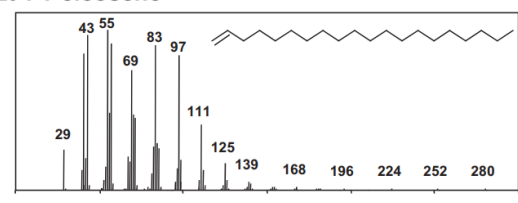
C11 : 1-undecene



C14 : 1-tetradecene

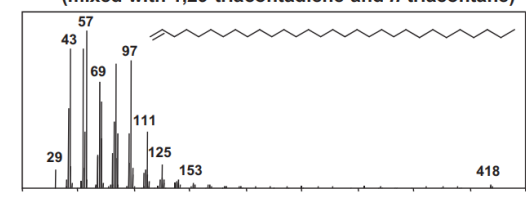


C20 : 1-eicosene



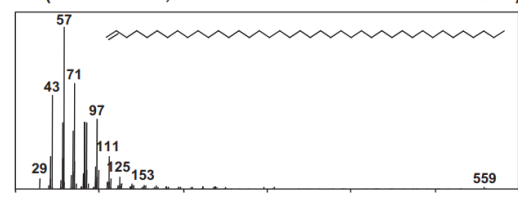
C30 : 1-triacontene

(mixed with 1,29-triacontadiene and n-triacontane)



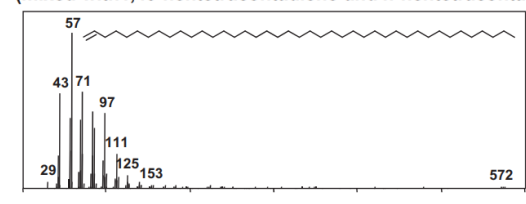
C40 : 1-tetracontene

(mixed with 1,39-tetracontadiene and n-tetracontane)



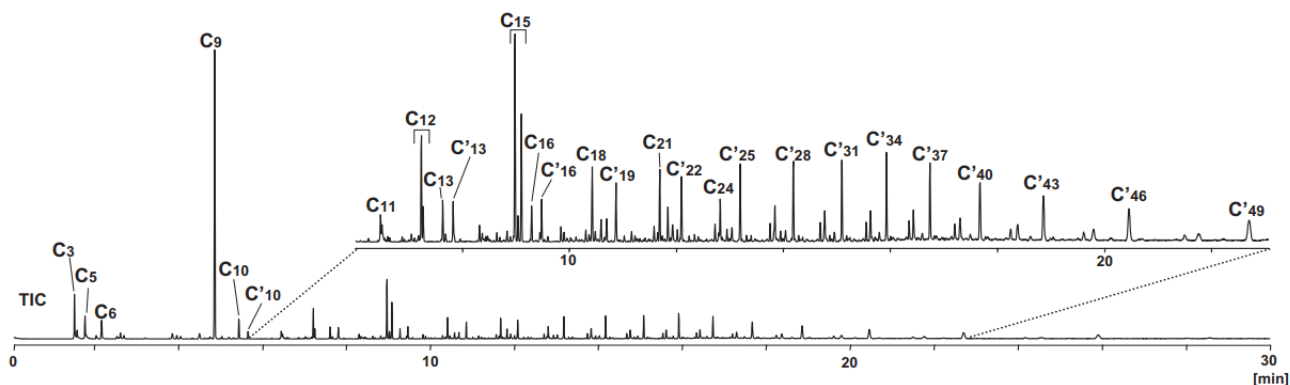
C41 : 1-hentetracontene

(mixed with 1,40-hentetracontadiene and n-hentetracontane)

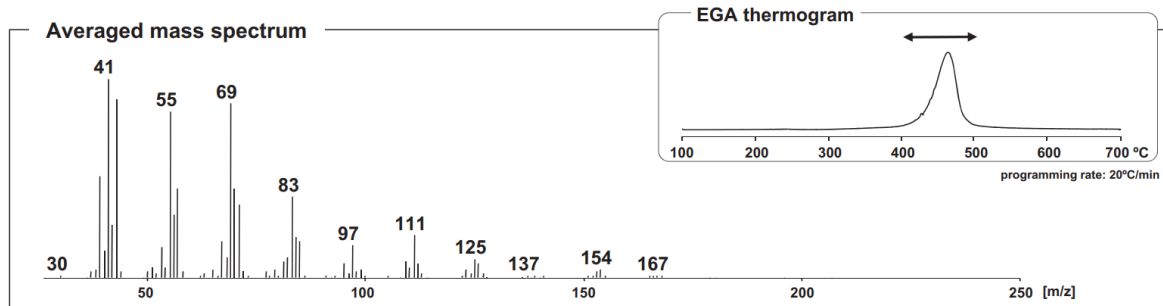


Isotaktisk polypropylen:

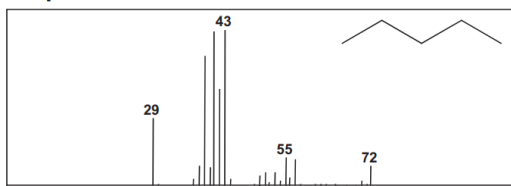
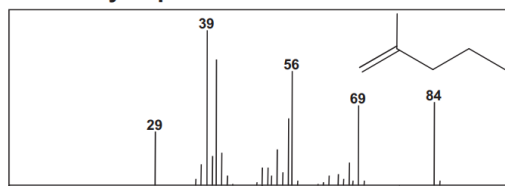
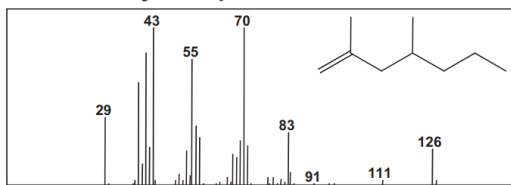
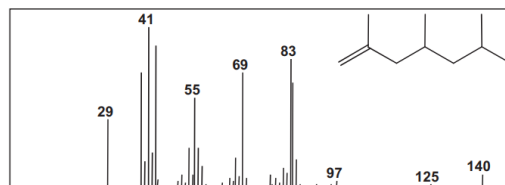
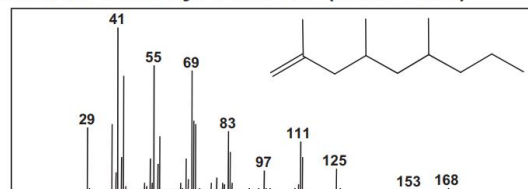
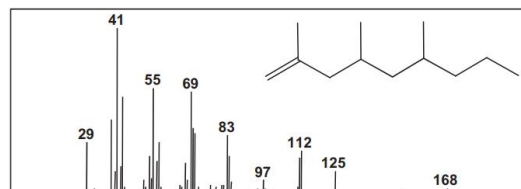
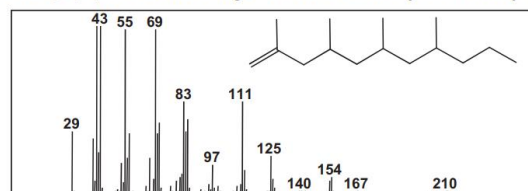
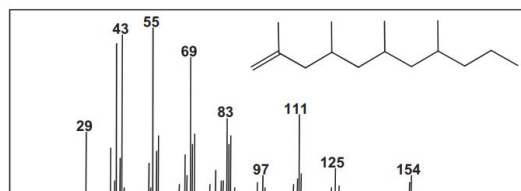
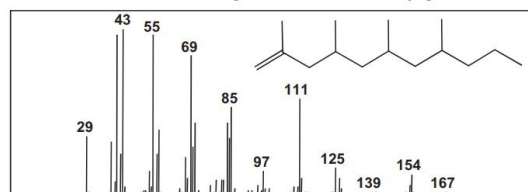
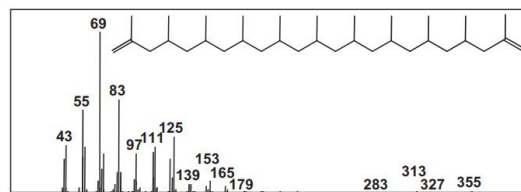
002 Polypropylene(isotactic); *iso*-PP



Peak Notation	Assignment of Main Peaks	Molecular Weight	Retention Index	Relative Intensity
C3	propylene	42	295	14.6
C5	<i>n</i> -pentane	72	500	10.0
C6	2-methyl-1-pentene	84	584	8.1
C9	2,4-dimethyl-1-heptene	126	844	100.0
C10	2, 4, 6-trimethyl-1-heptene	140	895	6.8
C10'	2, 4, 6-trimethyl-1, 6-heptadiene	138	916	2.6
C11	4, 6-dimethyl-2-nonene (meso form)	154	996	2.9
C12	2, 4, 6-trimethyl-1-nonene (meso form)	168	1083	9.5
	2, 4, 6-trimethyl-1-nonene (racemic form)	168	1087	3.3
C13	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-nonene (meso form)	182	1132	4.0
C13'	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1, 8-nonadiene (meso form)	180	1156	4.1
C15	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-undecene (isotactic)	210	1312	18.5
	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-undecene (heterotactic)	210	1320	2.6
	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-undecene (syndiotactic)	210	1329	10.6
C16	2, 4, 6, 8, 10-pentamethyl-1-undecene (isotactic)	224	1356	3.4
C16'	2, 4, 6, 8, 10-pentamethyl-1, 10-undecadiene (isotactic)	222	1385	3.9
C18	2, 4, 6, 8, 10-pentamethyl-1-tridecene (isotactic)	252	1531	6.4
C19'	2, 4, 6, 8, 10, 12-hexamethyl-1, 12-tridecadiene (isotactic)	264	1605	5.4
C34'	2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22-undecamethyl-1,22-tricosadiene (isotactic)	476	3397	9.7

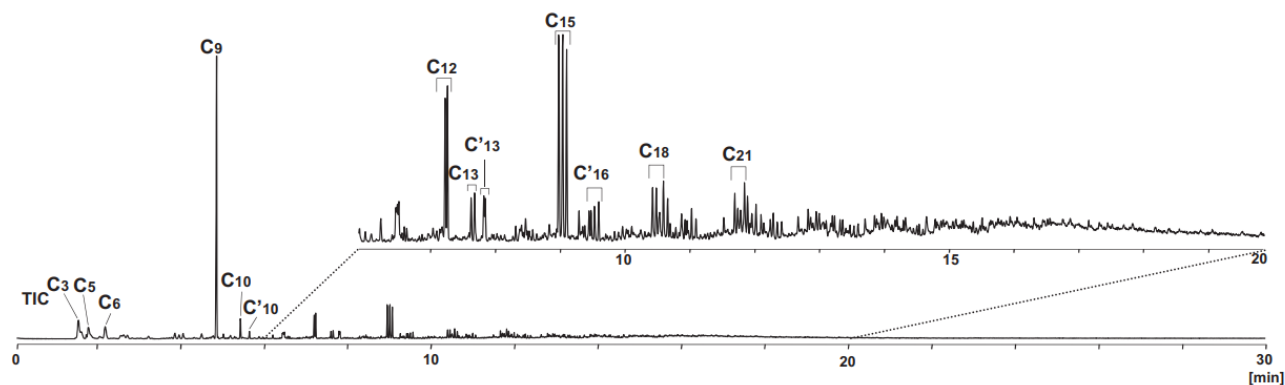
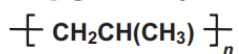


(m/z range : 29 - 600 amu)

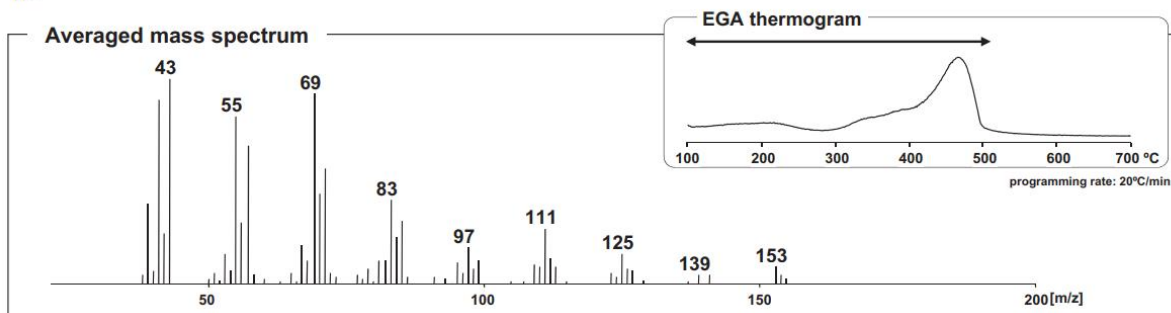
C5 : n-pentane**C6 : 2-methyl-1-pentene****C9 : 2,4-dimethyl-1-heptene****C10 : 2,4,6-trimethyl-1-heptene****C12 : 2,4,6-trimethyl-1-nonene (meso form)****C12 : 2,4,6-trimethyl-1-nonene (racemic form)****C15 : 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene (isotactic)****C15 : 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene (heterotactic)****C15 : 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene (syndiotactic)****C34' : 2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22-undecamethyl-1,22-tricosadiene (isotactic)**

Ataktisk polypropylen:

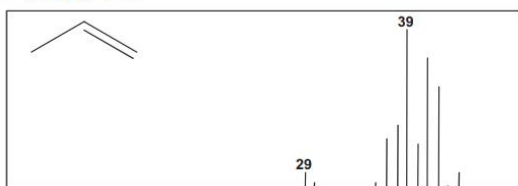
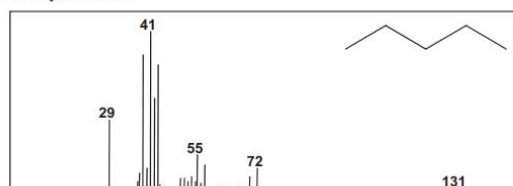
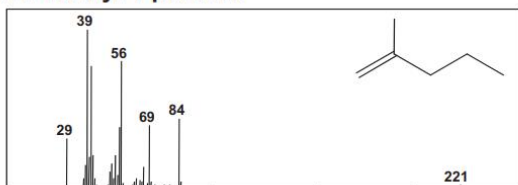
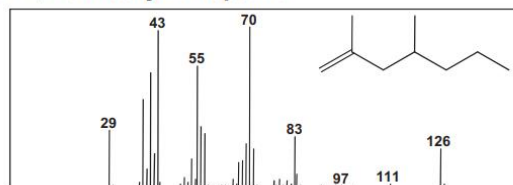
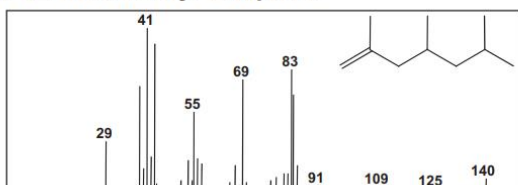
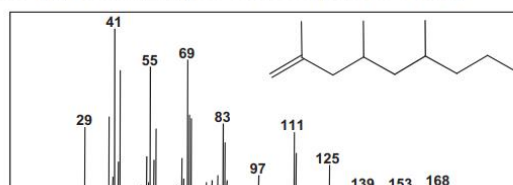
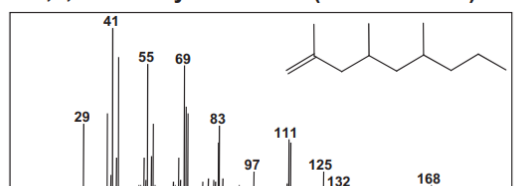
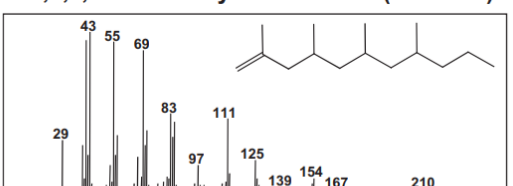
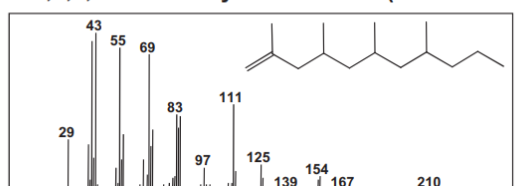
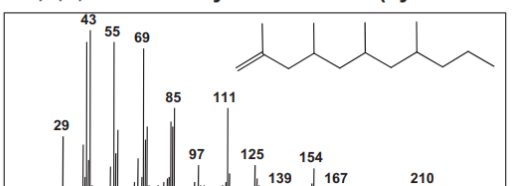
003 Polypropylene(atactic); at-PP



Peak Notation	Assignment of Main Peaks	Molecular Weight	Retention Index	Relative Intensity
C3	propylene	42	295	19.5
C5	<i>n</i> -pentane	72	500	13.7
C6	2-methyl-1-pentene	84	584	11.6
C9	2,4-dimethyl-1-heptene	126	845	100.0
C10	2, 4, 6-trimethyl-1-heptene	140	896	7.2
C10'	2, 4, 6-trimethyl-1, 6-heptadiene	138	916	2.7
C12	2, 4, 6-trimethyl-1-nonene (meso form)	168	1083	7.3
	2, 4, 6-trimethyl-1-nonene (racemic form)	168	1087	7.6
C13	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-nonene (meso form)	182	1132	2.1
	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-nonene (racemic form)	182	1138	2.6
C13'	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1, 8-nonadiene (meso form)	180	1156	2.3
	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1, 8-nonadiene (racemic form)	180	1159	1.9
C15	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-undecene (isotactic)	210	1311	11.0
	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-undecene (heterotactic)	210	1320	11.1
	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-undecene (syndiotactic)	210	1329	8.8
C16'	2, 4, 6, 8, 10-pentamethyl-1, 10-undecadiene (isotactic)	222	1385	1.5
	2, 4, 6, 8, 10-pentamethyl-1, 10-undecadiene (heterotactic)	222	1392	1.7
	2, 4, 6, 8, 10-pentamethyl-1, 10-undecadiene (syndiotactic)	222	1401	1.8

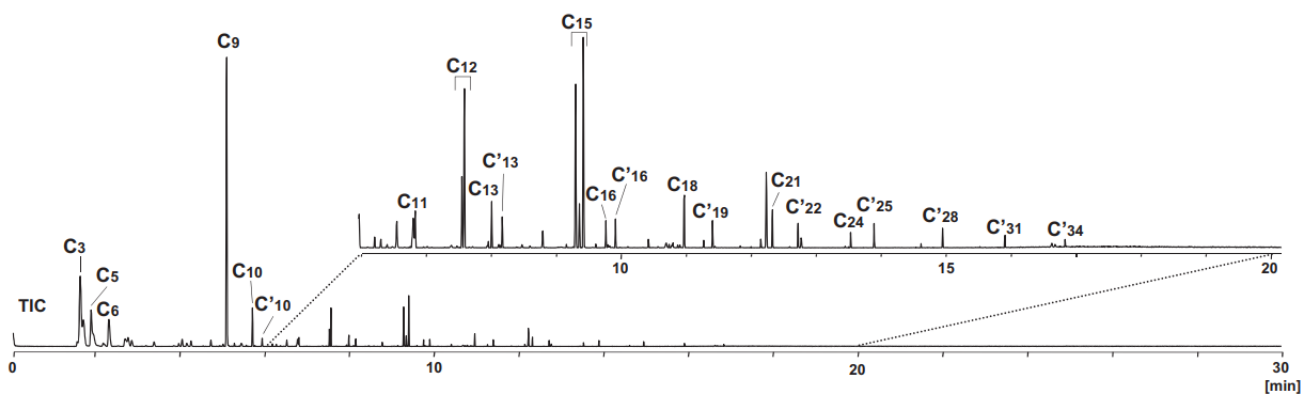
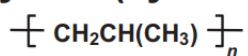


(m/z range : 29 - 600 amu)

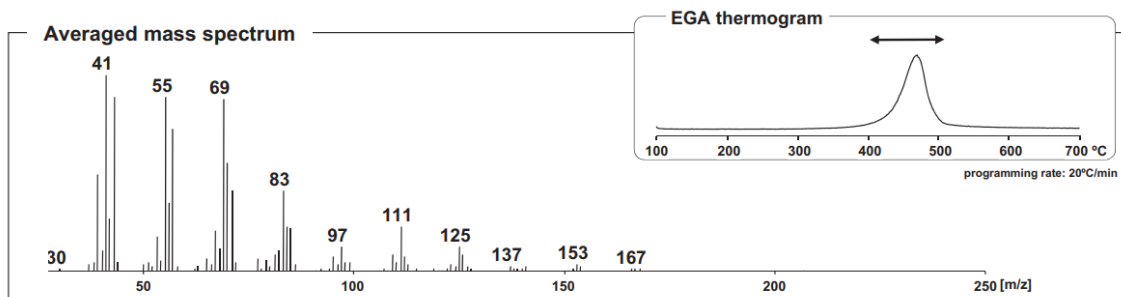
C3 : propylene**C5 : n-pentane****C6 : 2-methyl-1-pentene****C9 : 2,4-dimethyl-1-heptene****C10 : 2,4,6-trimethyl-1-heptene****C12 : 2,4,6-trimethyl-1-nonene (meso form)****C12 : 2,4,6-trimethyl-1-nonene (racemic form)****C15 : 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene (isotactic)****C15 : 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene (heterotactic)****C15 : 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene (syndiotactic)**

Syndiotaktisk polypropylen:

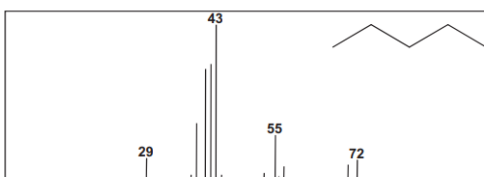
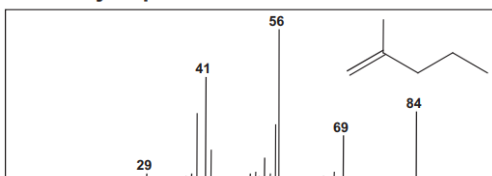
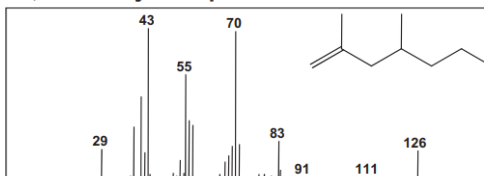
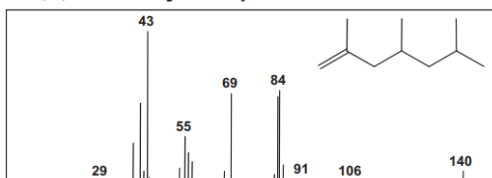
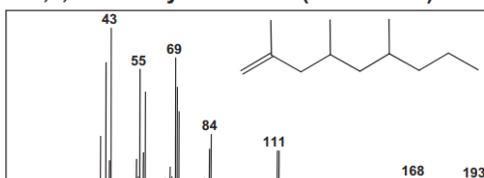
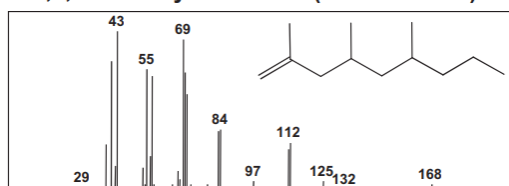
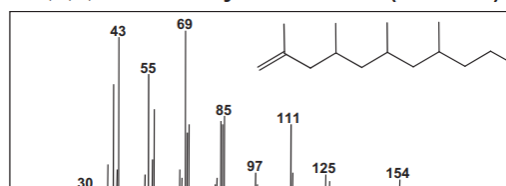
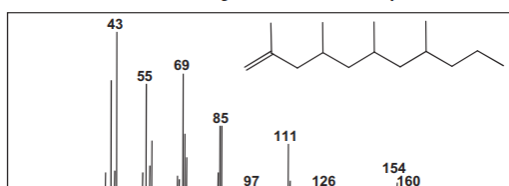
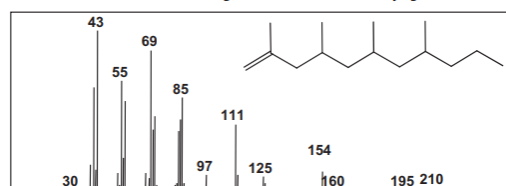
004 Polypropylene (syndiotactic); *syn*-PP



Peak Notation	Assignment of Main Peaks	Molecular Weight	Retention Index	Relative Intensity
C3	propylene	42	295	59.5
C5	<i>n</i> -pentane	72	500	32.5
C6	2-methyl-1-pentene	84	586	18.5
C9	2,4-dimethyl-1-heptene	126	844	100.0
C10	2, 4, 6-trimethyl-1-heptene	140	895	10.0
C10'	2, 4, 6-trimethyl-1, 6-heptadiene	138	916	1.9
C11	4, 6-dimethyl-2-nonene (racemic form)	154	1000	1.8
C12	2, 4, 6-trimethyl-1-nonene (meso form)	168	1081	3.3
	2, 4, 6-trimethyl-1-nonene(racemic form)	168	1086	8.7
C13	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-nonene (racemic form)	182	1138	2.0
C13'	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1, 8-nonadiene(racemic form)	180	1159	1.5
C15	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-undecene (isotactic)	210	1312	9.0
	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-undecene (heterotactic)	210	1318	2.1
	2, 4, 6, 8-tetramethyl-1-undecene (syndiotactic)	210	1327	11.4
C16	2, 4, 6, 8, 10-pentamethyl-1-undecene (syndiotactic)	224	1377	1.0
C16'	2, 4, 6, 8, 10-pentamethyl -1, 10-undecadiene (syndiotactic)	222	1399	1.2
C18	2, 4, 6, 8, 10-pentamethyl -1-tridecene (syndiotactic)	252	1568	2.6
C19'	2, 4, 6, 8, 10, 12-hexamethyl-1, 12-tridecadiene (syndiotactic)	264	1641	1.1



(m/z range : 29 - 600 amu)

C3 : propylene**C5 : n-pentane****C6 : 2-methyl-1-pentene****C9 : 2,4-dimethyl-1-heptene****C10 : 2,4,6-trimethyl-1-heptene****C12 : 2,4,6-trimethyl-1-nonene (meso form)****C12 : 2,4,6-trimethyl-1-nonene (racemic form)****C15 : 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene (isotactic)****C15 : 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene (heterotactic)****C15 : 2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene (syndiotactic)**

Vedlegg 5: Resultater fra TD/Py-GC-MS

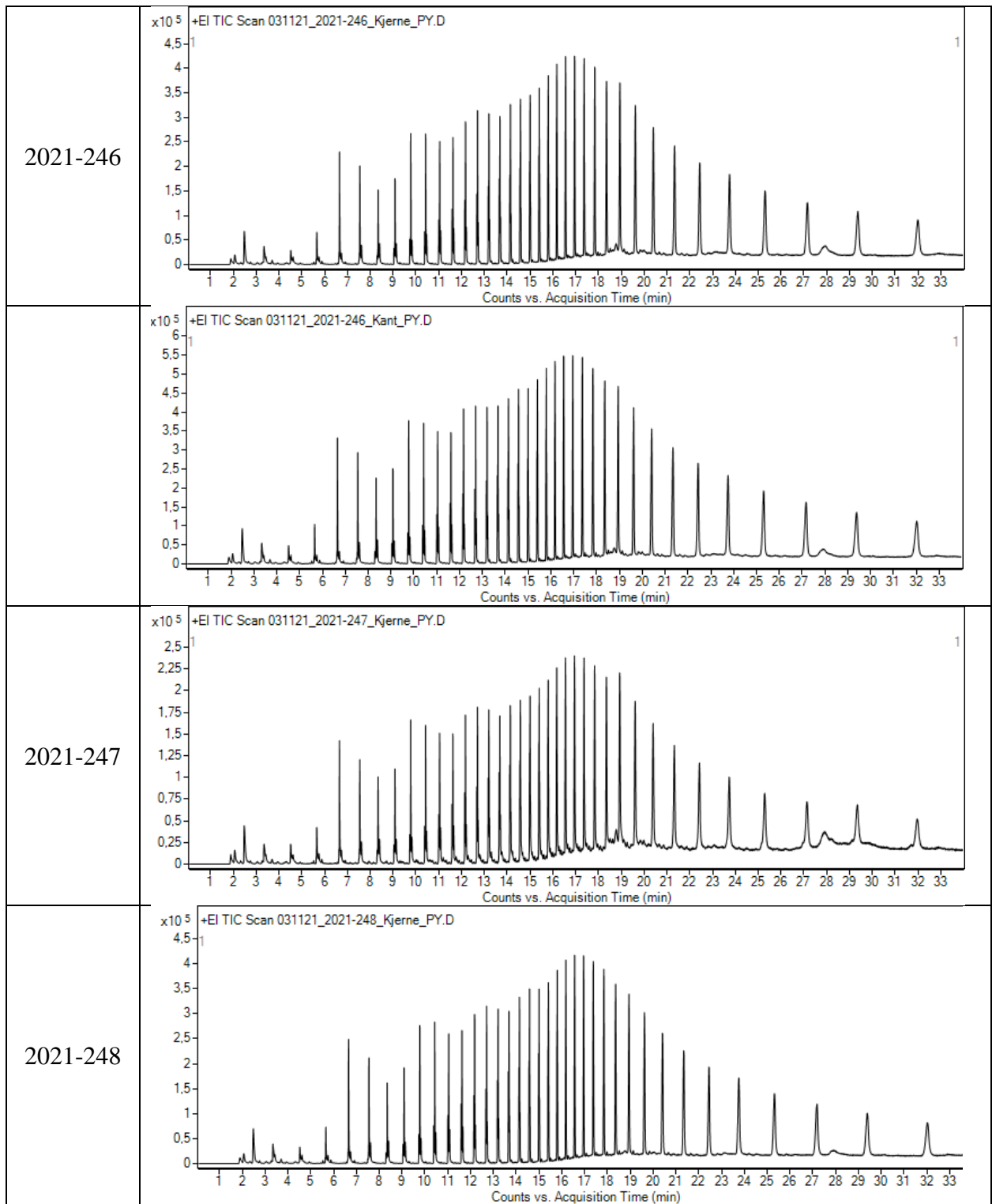
Tabell 16: Oversikt over prøver og hvilke plasttyper som ble identifisert

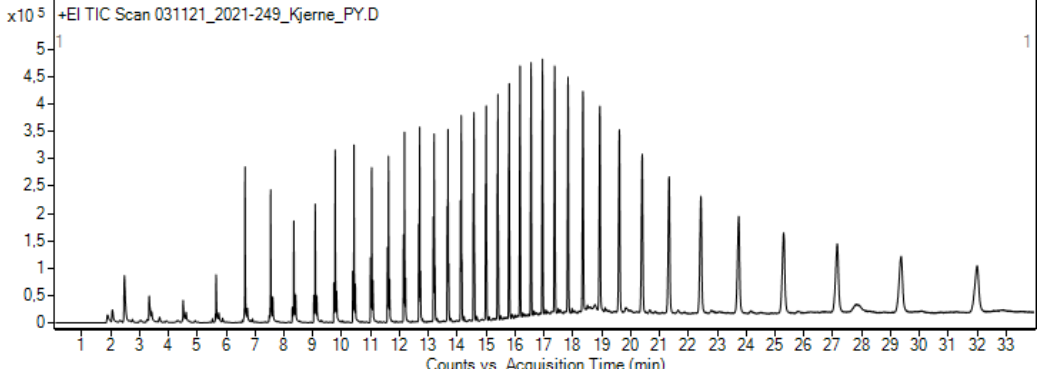
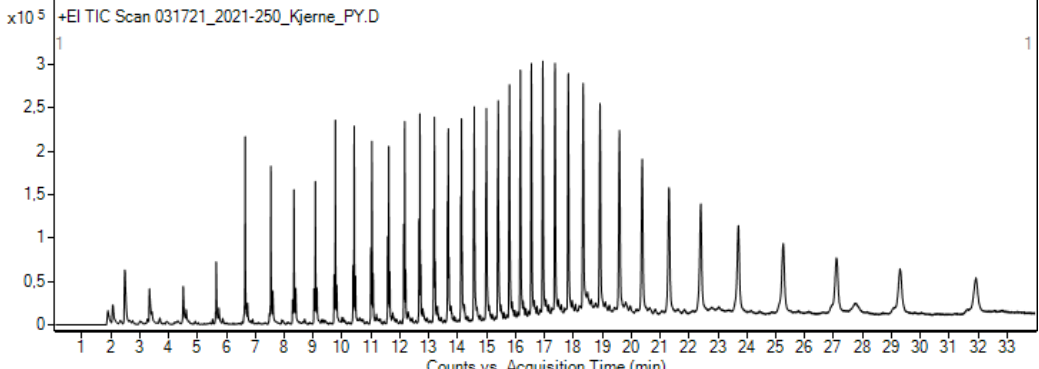
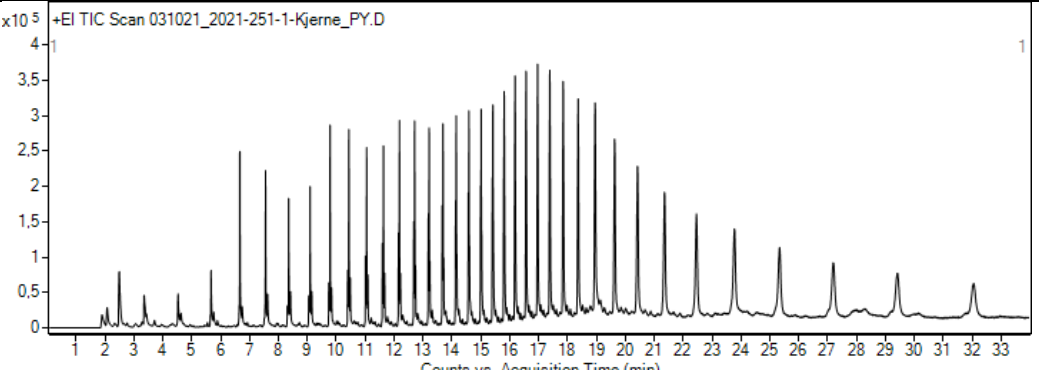
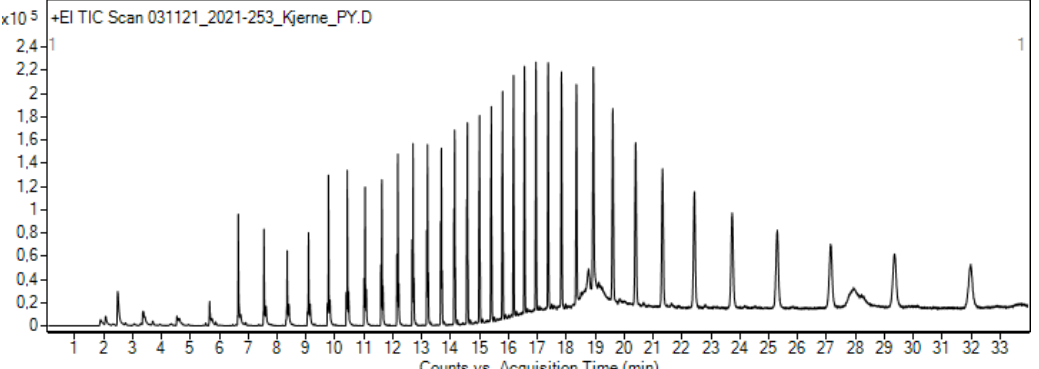
SINTEF-ID	Prøvenavn	Plasttype
2021-242	Durban coast -1	Polyetylen
2021-243	Durban coast -3	Polyetylen
2021-244	RNYC Durban harbour 2	Polyetylen
2021-245	RNYC Durban harbour 2	Polyetylen
2021-246	RNYC Durban harbour 3.1	Polyetylen
2021-247	RNYC Durban harbour 3.2	Polyetylen
2021-248	RNYC Durban harbour 3.3	Polyetylen
2021-249	Bayhead Durban harbour 7	Polyetylen
2021-250	Bluff yacht club 9.1	Polyetylen
2021-251	Bluff yacht club 9.2	Polyetylen
2021-252	Blythedale beach north KZN	Ingen resultat
2021-253	Blythedale beach north KZN 13	Polyetylen
2021-254	Suncoast beach SIR 1 14	Ingen resultat
2021-255	Suncoast beach SIR 2 14	Ingen resultat
2021-256	Suncoast beach SIR 1 15 Sphamandla	Ingen resultat
2021-257	Suncoast beach SIR 2 15 Sphamandla	Ingen resultat
2021-258	Suncoast beach S2R1 16.1 Pretty	Polyetylen
2021-259	Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty	Polypropylen
2021-260	Suncoast beach S2R1 16.2 Mandisa	Polyetylen
2021-261	Suncoast beach S2R2 16.2 Mandisa	Polyetylen
2021-262	Balito 17	Polyetylen
2021-263	Amatikhulu-Northern KZN 18	Polyetylen
2021-264	Amatikhulu-Northern KZN 33	Polyetylen
2021-265	Port Dunford Northern KZN 19	Polyetylen
2021-266	Richards bay Northern KZN 20	Polyetylen
2021-267	Umzumbe Hibberdene Southern KZN 21	Polyetylen
2021-268	Ushaka/vetches-Durban 25	Polyetylen
2021-269	Bike and bean Durban 26	Polyetylen
2021-270	RNYC- Durban harbour 27	Polypropylen
2021-270		Polyetylen
2021-271	Balito- Northern KZN 28	Polyetylen
2021-272	Cola beach sedgefield WC	Polyetylen
2021-273	Tinley manor- Northern KZN 30	Polyetylen
2020-5372	Politibeslag	Polypropylen
2020-5416	Tangenbukta	Polypropylen
2020-6033	Arendal kommune	Polypropylen
2020-6154	Skjeøy, Østfold	Polypropylen
2021-274	Eldøya	Polypropylen
2021-2118	Merraponna, Østfold	Polypropylen

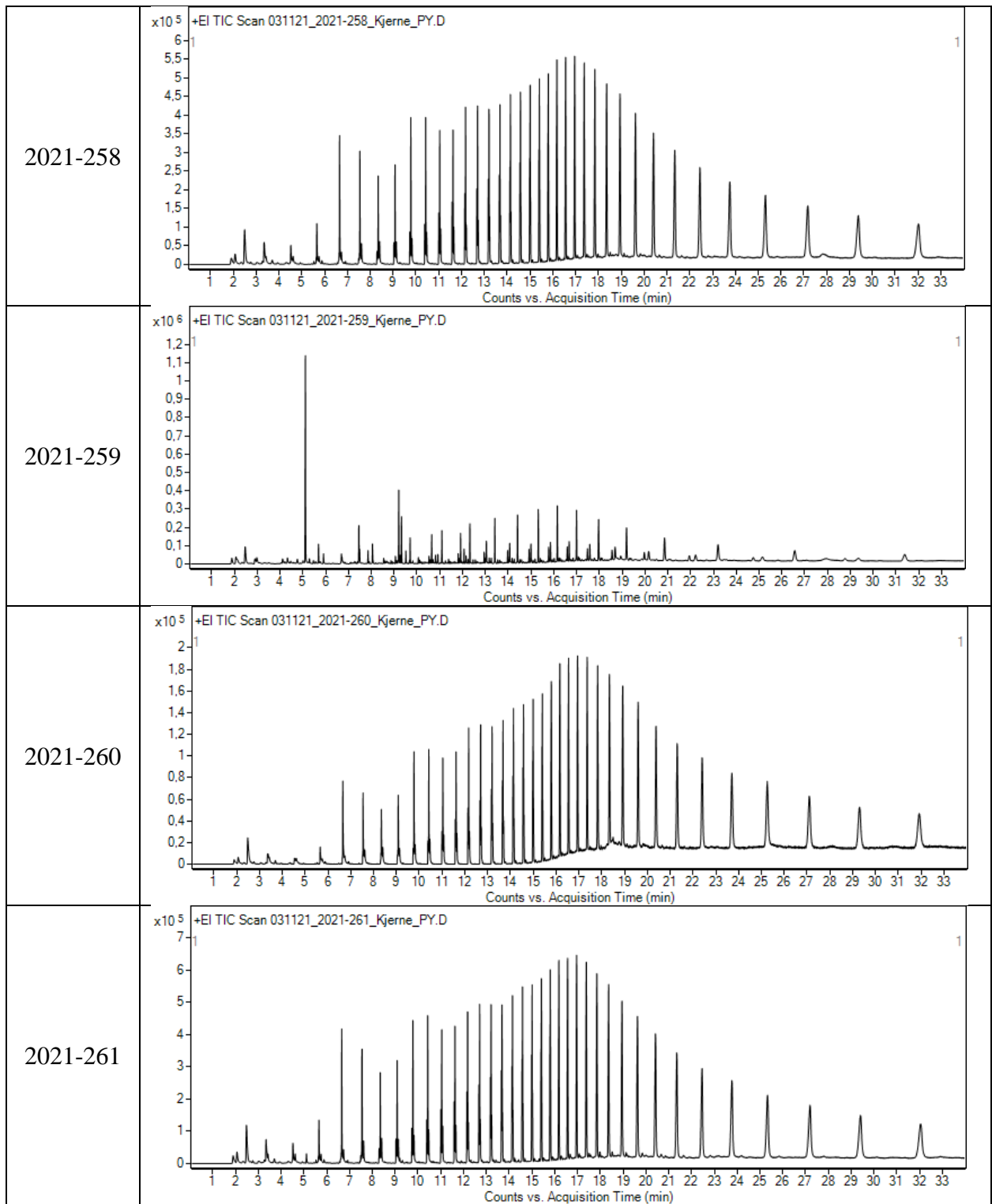
Resultat-pyrogrammer:

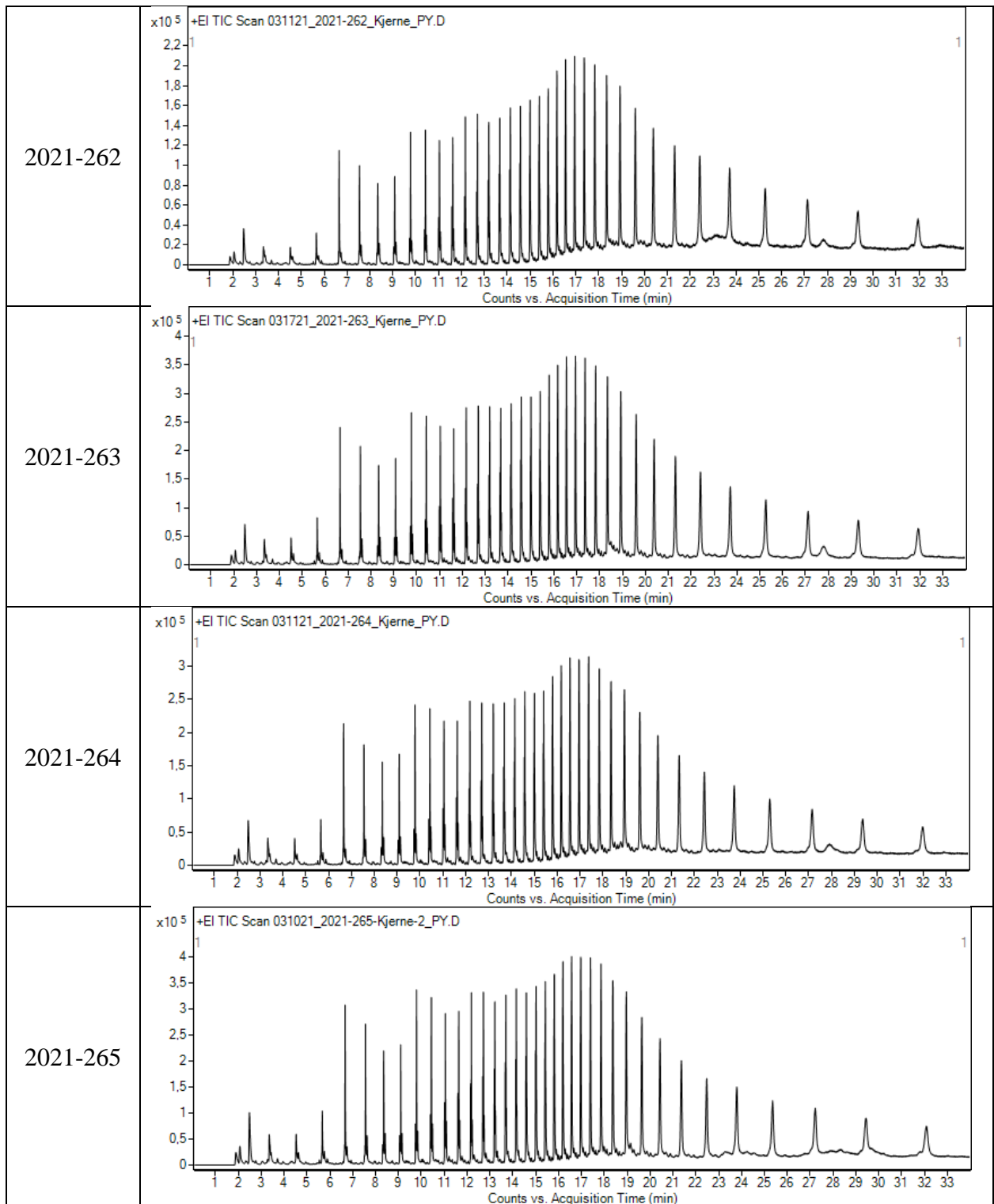
Tabell 17: Pyrogrammer for pelletene fra Sør-Afrika

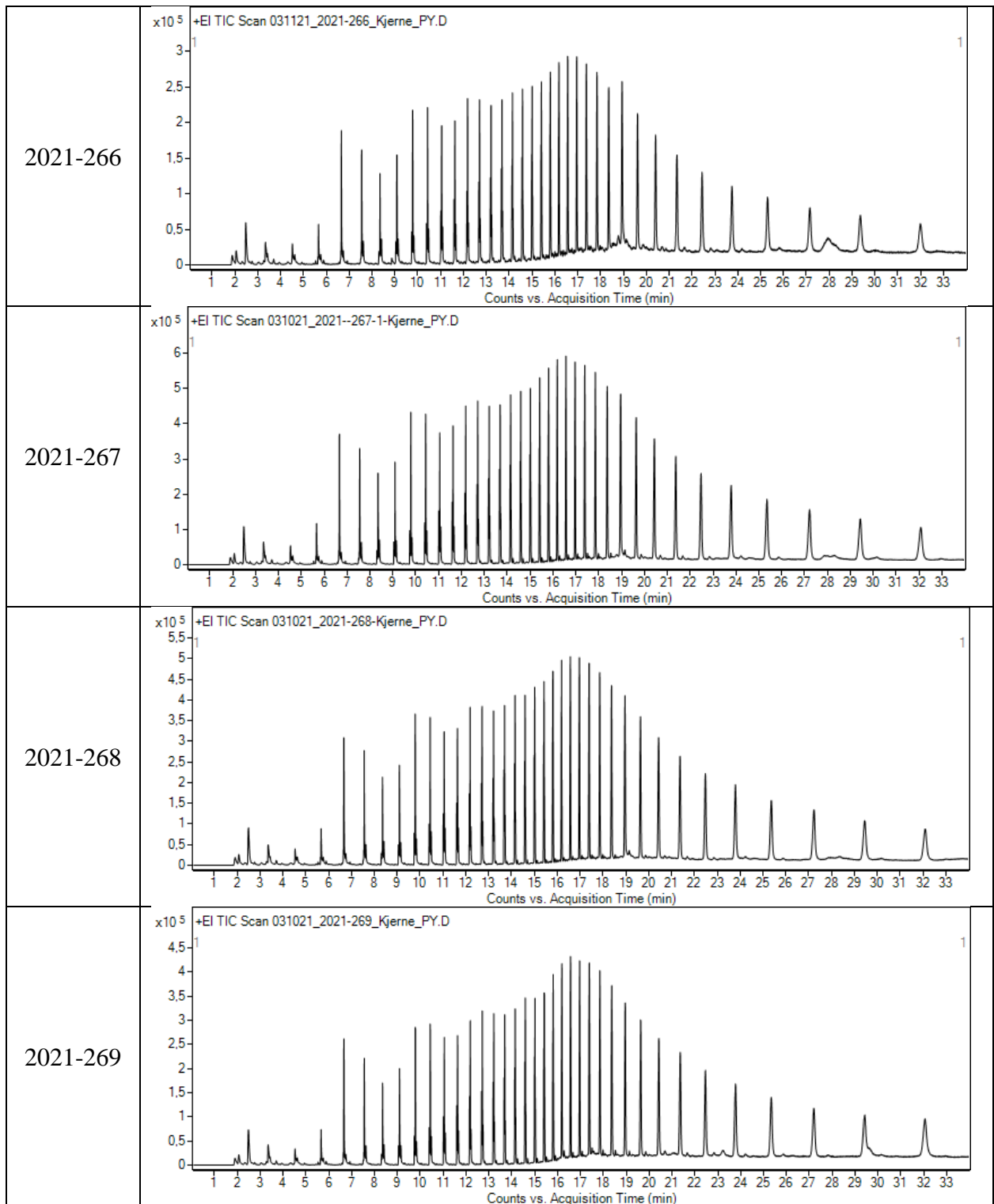
SINTEF-ID	Pyrogrammer
2021-242	<p>+EI TIC Scan 031121_2021-242_Kjerne_PY.D</p>
2021-243	<p>+EI TIC Scan 031121_2021-243_Kjerne_PY.D</p>
2021-244	<p>+EI TIC Scan 031021_2021_244-Kjerne_PY.D</p>
2021-245	<p>+EI TIC Scan 031021_2021-245-1-Kjerne_PY.D</p>

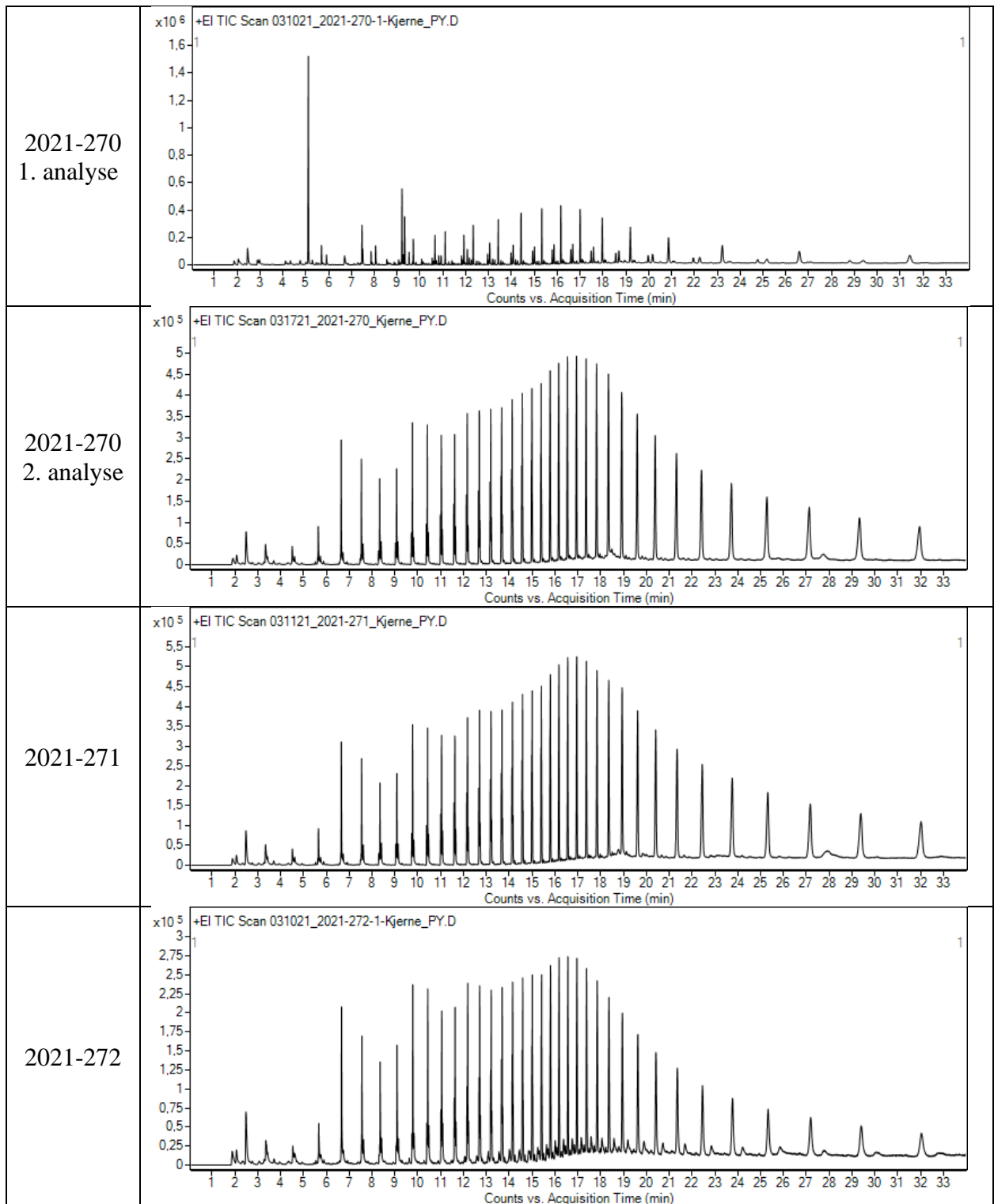


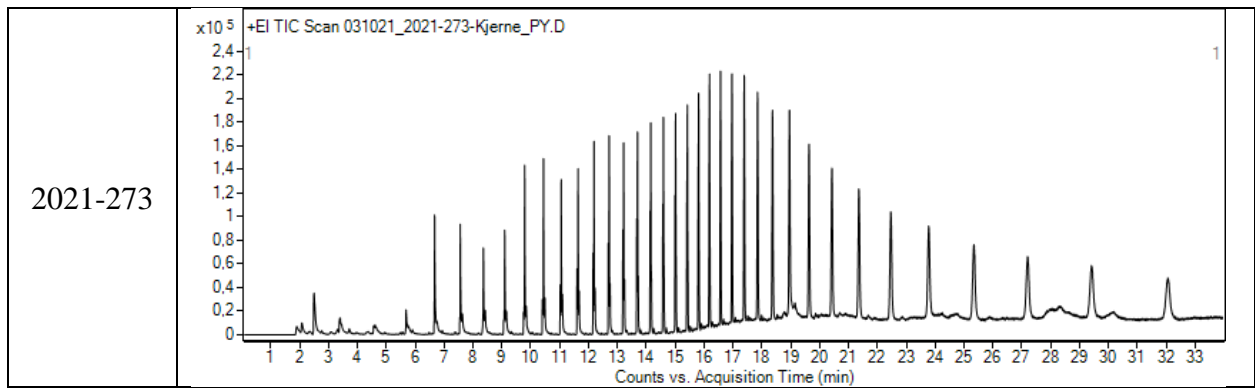
2021-249	
2021-250	
2021-251	
2021-252	Ingen resultat
2021-253	
2021-254	Ingen resultat
2021-255	Ingen resultat
2021-256	Ingen resultat
2021-257	Ingen resultat











Tabell 18: Pyrogrammer for pelletene fra Norge

SINTEF-ID		Pyrogram
2020-5372 Politibeslag	Kjerne	
2020-5416 Tangenbukta	Kjerne	
2020-6033 Arendal kommune	Kjerne	

<p>2020-6154 Skjøy, Østfold</p>	<p>Kjerne</p>	<p>x10⁶ +EI TIC Scan 031121_2020-6154_Kjerne_PY.D</p> <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
<p>2021-274 Eldøya</p>	<p>Kjerne</p>	<p>x10⁶ +EI TIC Scan 031121_2021-274_Kjerne_PY.D</p> <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
<p>2021-2118 Merraponna, Østfold</p>	<p>Kjerne</p>	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 042721_2021-2118_PY.D</p> <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>

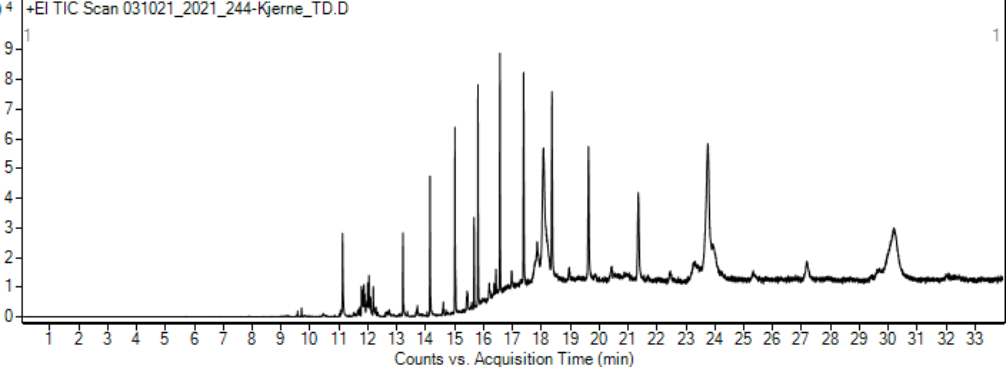
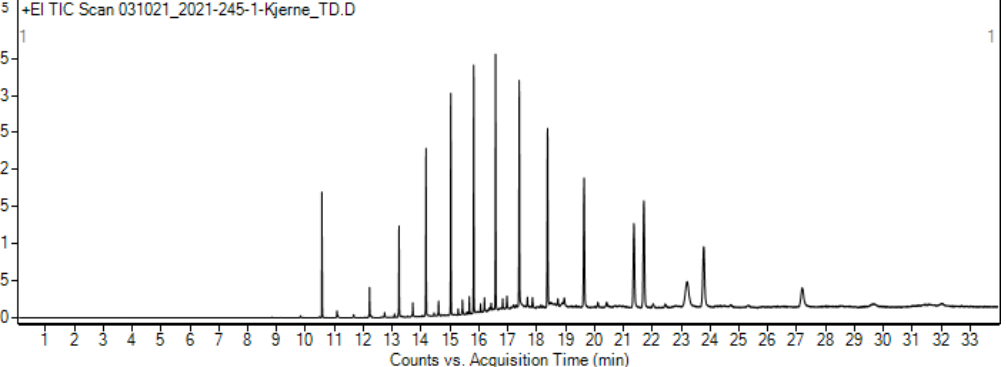
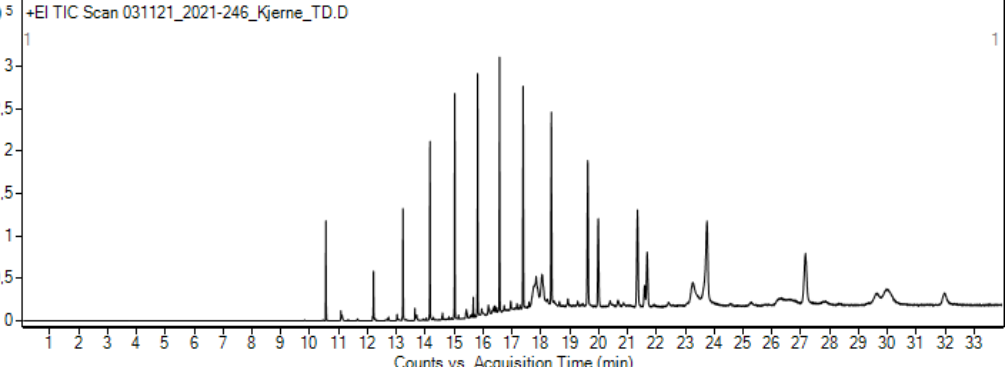
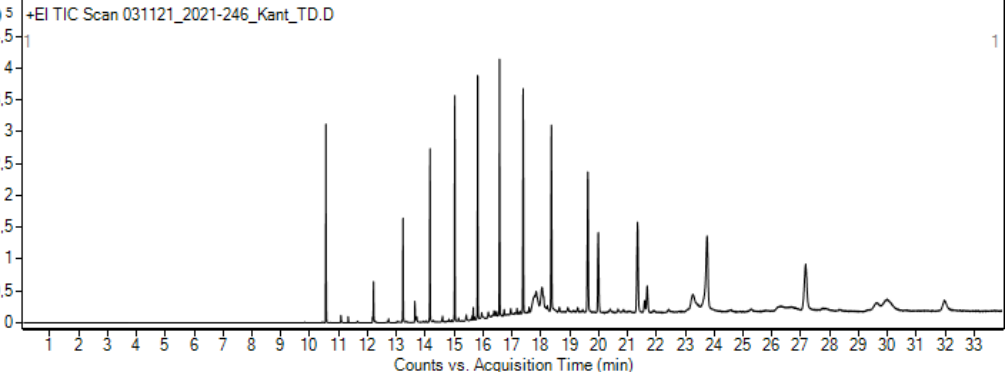
Tabell 19: Oversikt over arealer for identifikasjon av isomer av polypropylen

	2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene			2,4,6-trimethyl-1-nonene	
	Isotaktiske	Heterotaktisk	Syndiotaktisk	Meso	Rasemisk
2020-5372 Politibeslag	526031	79187	320319	274494	118359
2020-5416 Tangenbukta	321305	48221	197462	162996	73923
2020-6033 Arendal kommune	296000	45398	183744	150963	66317
2020-6154 Skjeøy, Østfold	622525	92647	384977	329488	134275
2021-274 Eldøya	618095	94878	385176	313907	128122
2021-2118 Merraponna	354034	58468	235296	69070	14443
2021-259 Suncoast beach S2R2 16.1 Pretty	400122	59960	249210	204555	75620
2021-270 RNYC- Durban harbour 27	556131	90677	348997	294684	133934

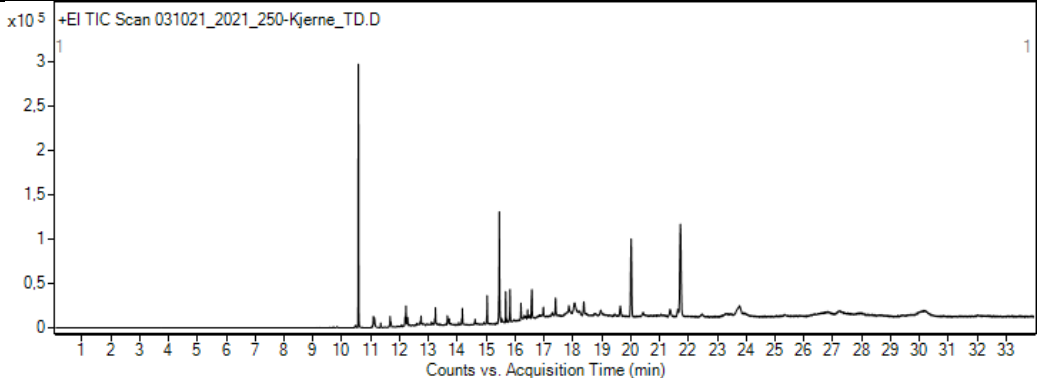
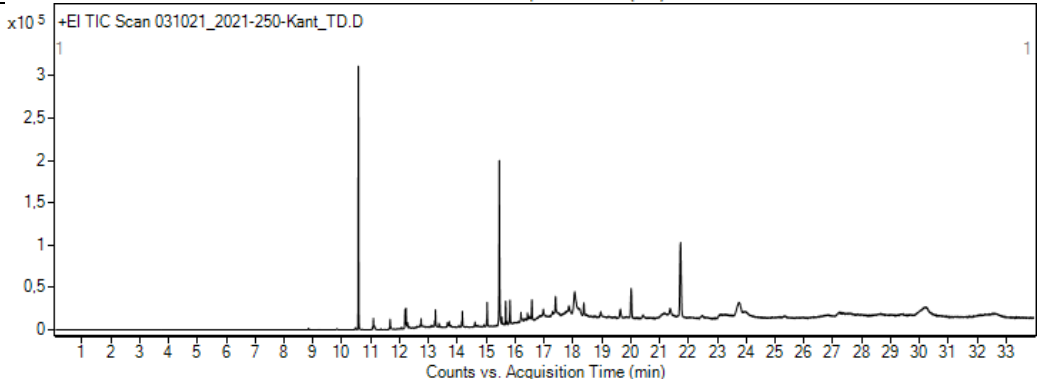
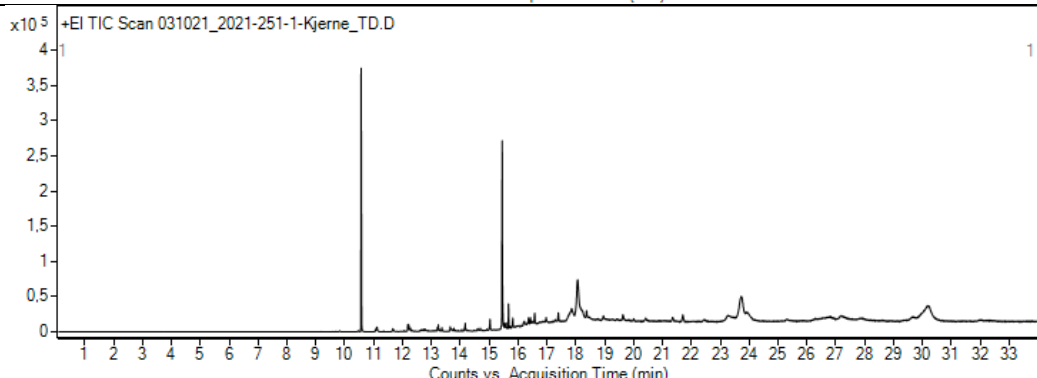
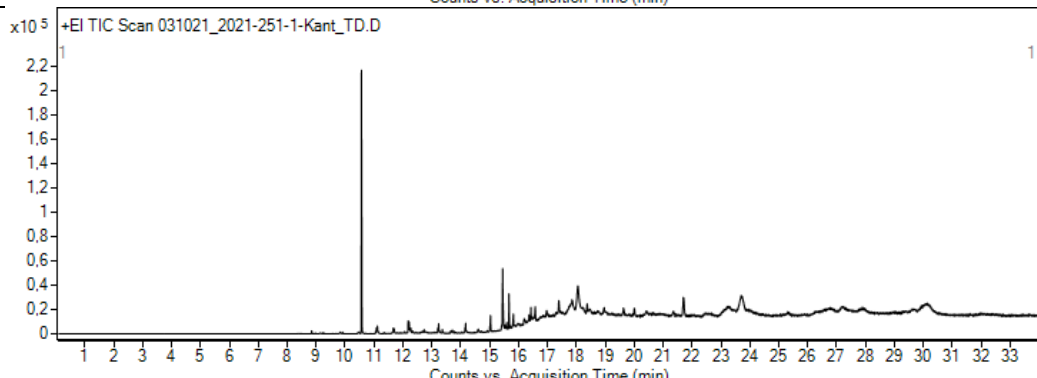
Resultater av termisk desorpsjon:

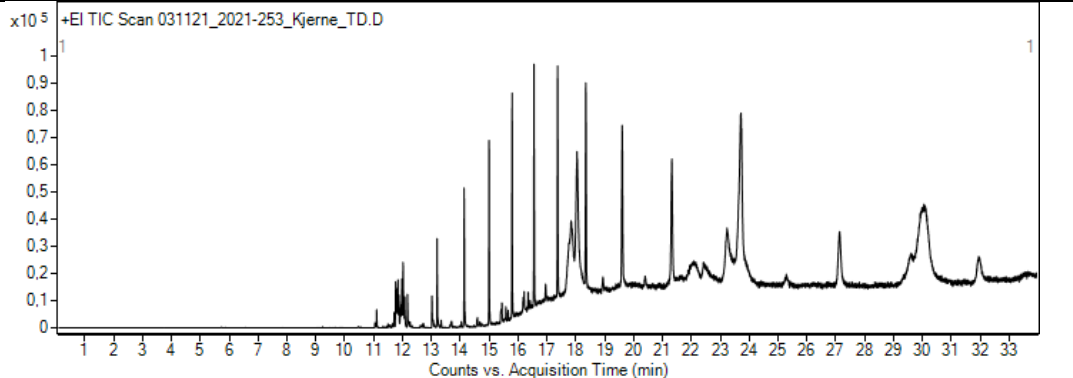
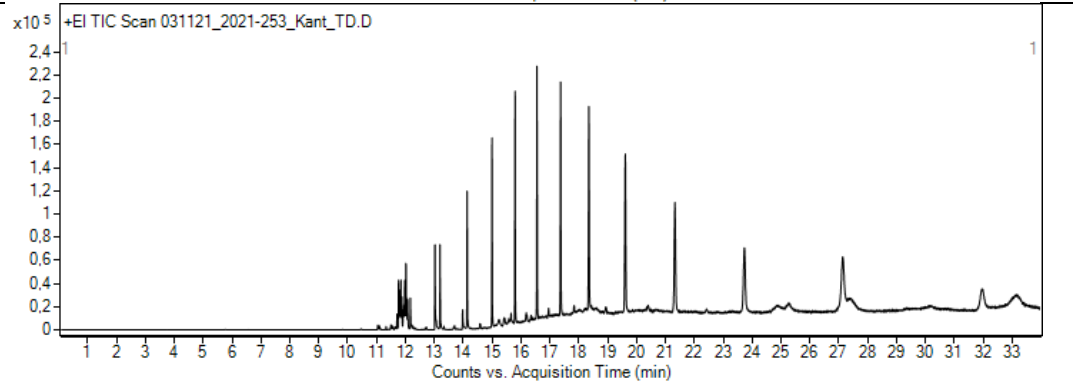
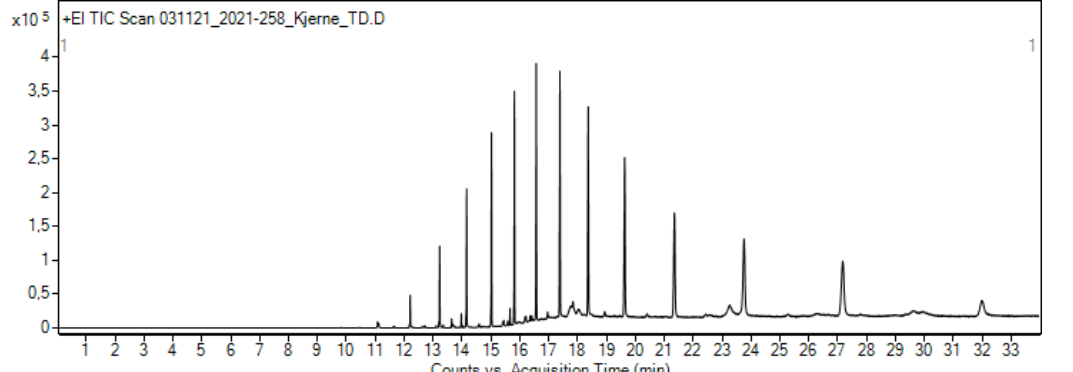
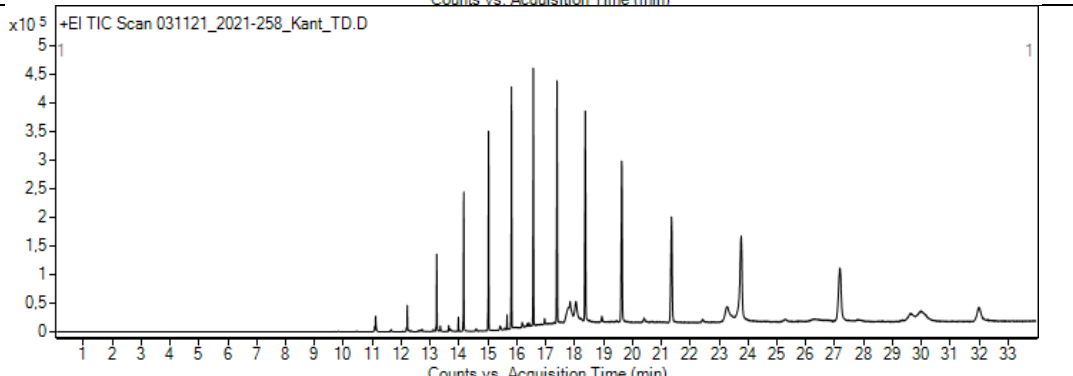
Tabell 20: Kromatogrammer fra termisk desorpsjon av pelletene fra Sør-Afrika

SINTEF-ID		Kromatogram
2021-242	Kjerne	
	Kant	
2021-243	Kjerne	

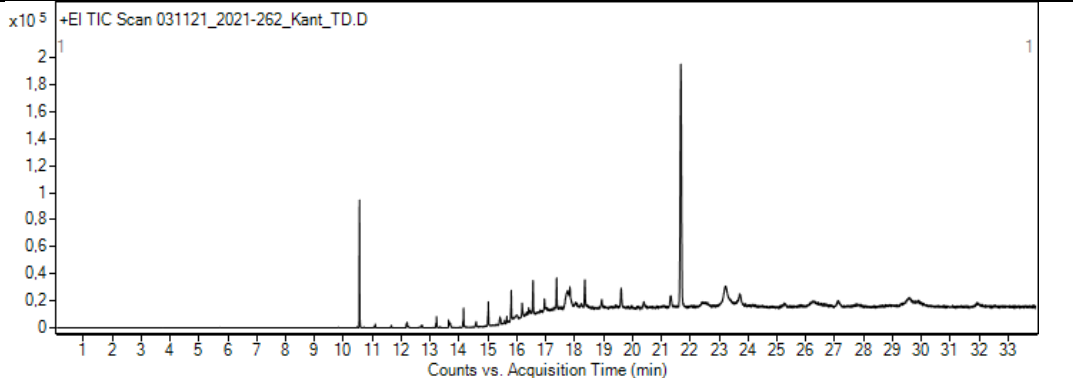
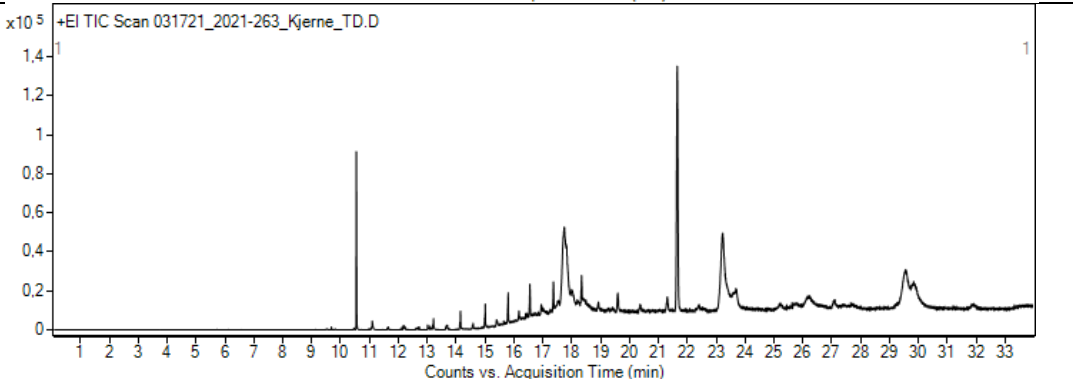
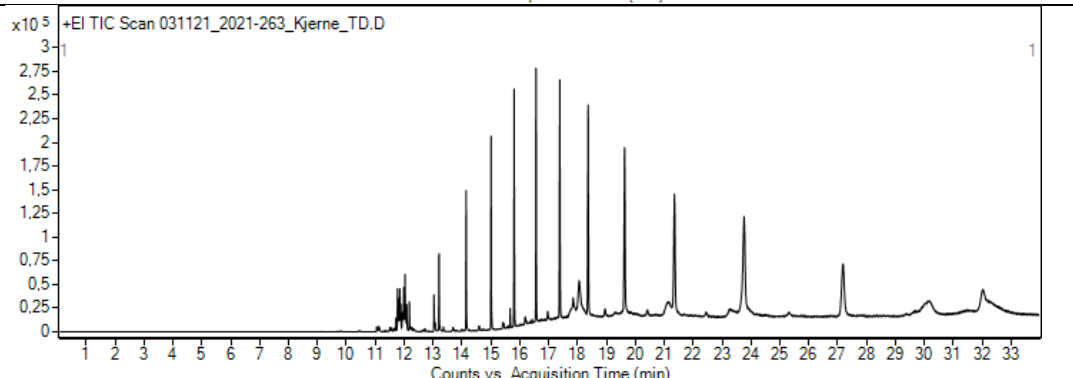
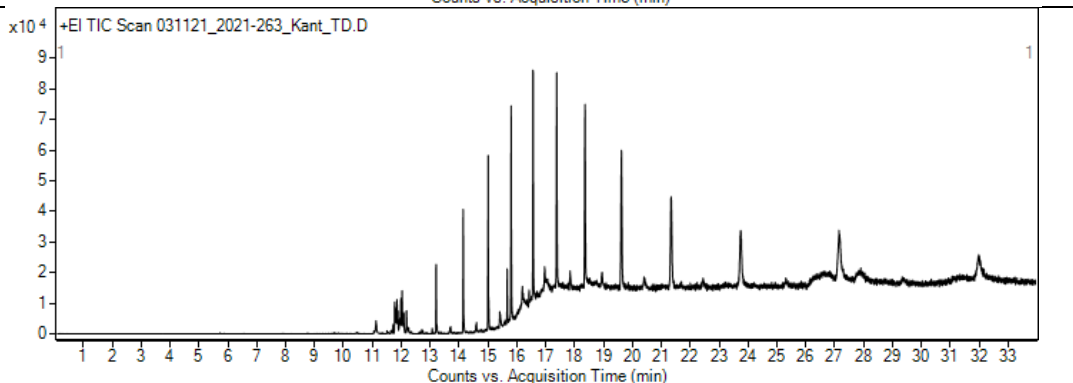
2021-244	Kjerne	<p>x10⁴ +EI TIC Scan 031021_2021-244-Kjerne_TD.D</p>  <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
2021-245	Kjerne	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031021_2021-245-1-Kjerne_TD.D</p>  <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
2021-246	Kjerne	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031121_2021-246_Kjerne_TD.D</p>  <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
	Kant	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031121_2021-246_Kant_TD.D</p>  <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>

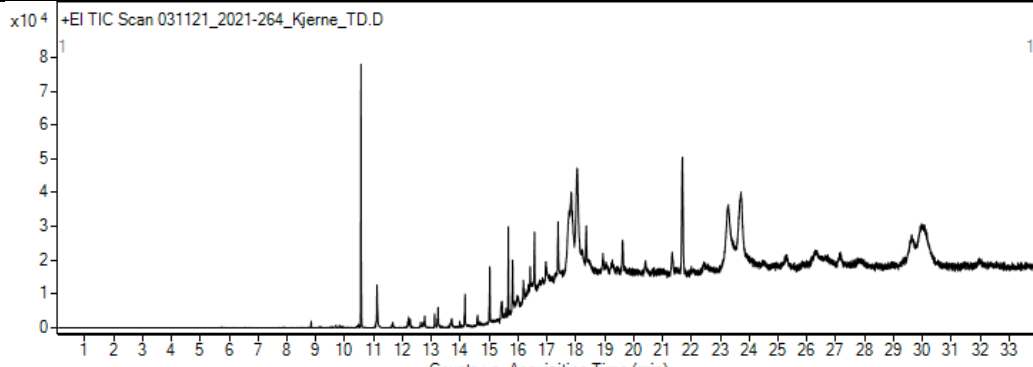
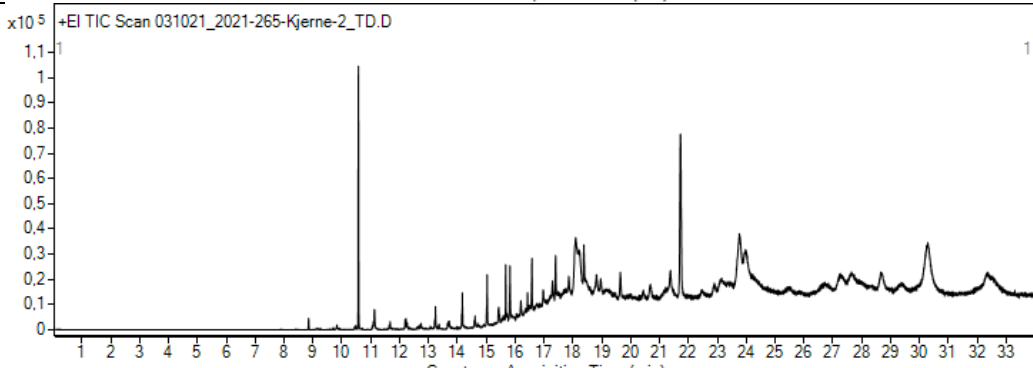
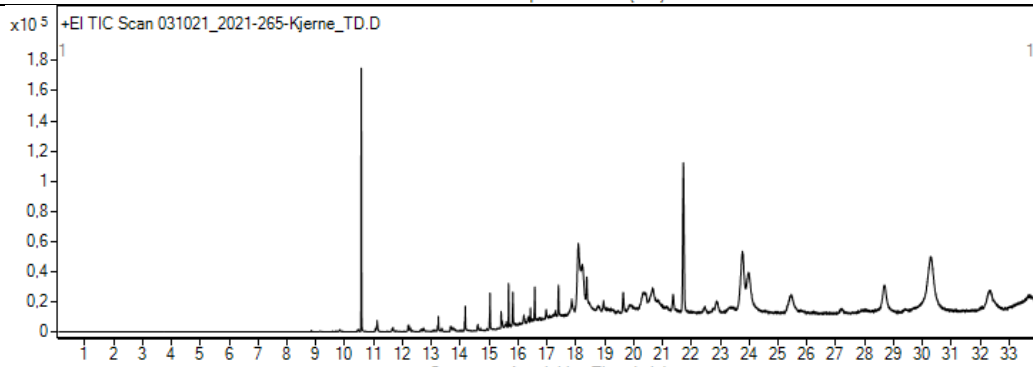
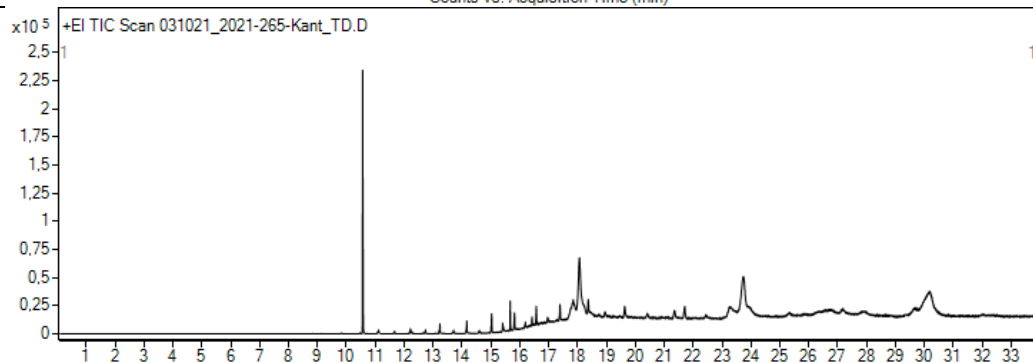
2021-247	Kjerne	<p>x10⁴ +EI TIC Scan 031121_2021-247_Kjerne_TD.D</p> <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
2021-248	Kjerne	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031121_2021-248_Kjerne_TD.D</p> <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
2021-249	Kjerne	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031121_2021-249_Kjerne_TD.D</p> <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
	Kant	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031121_2021-249_Kant_TD.D</p> <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>

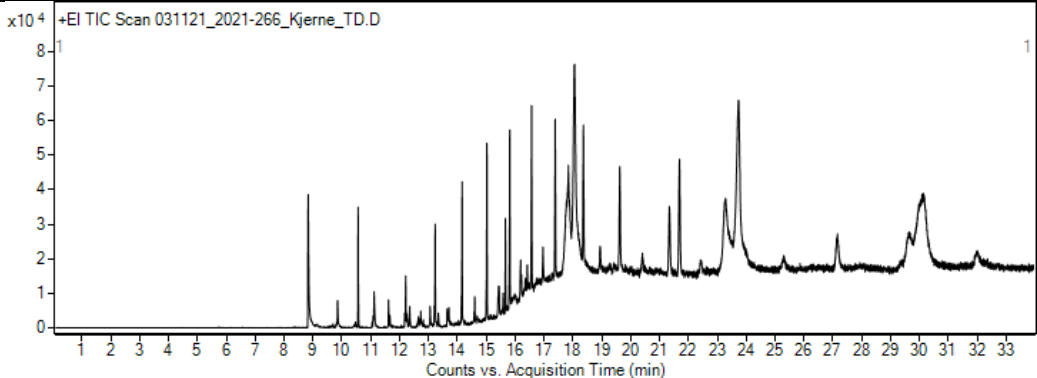
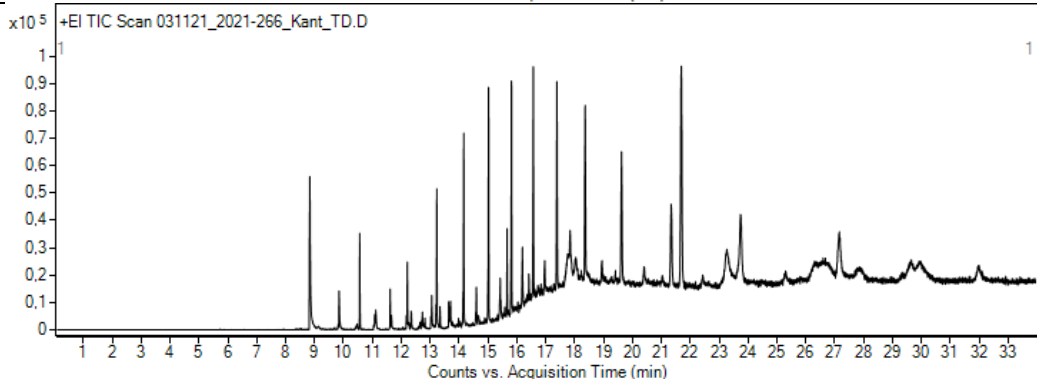
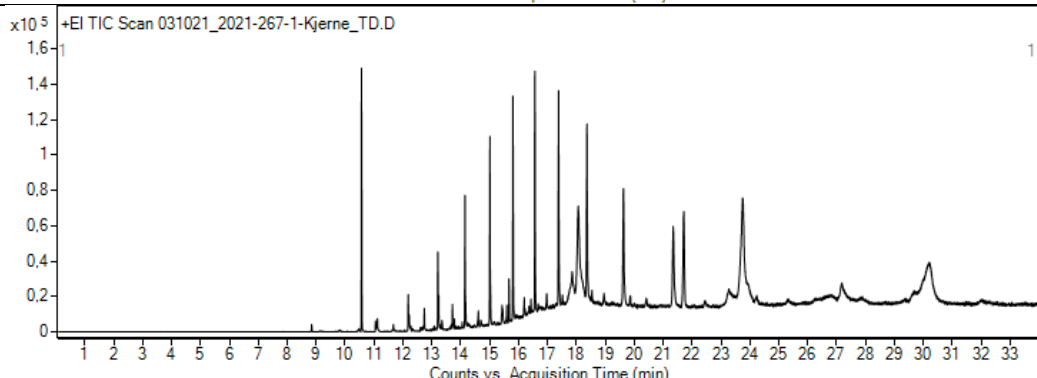
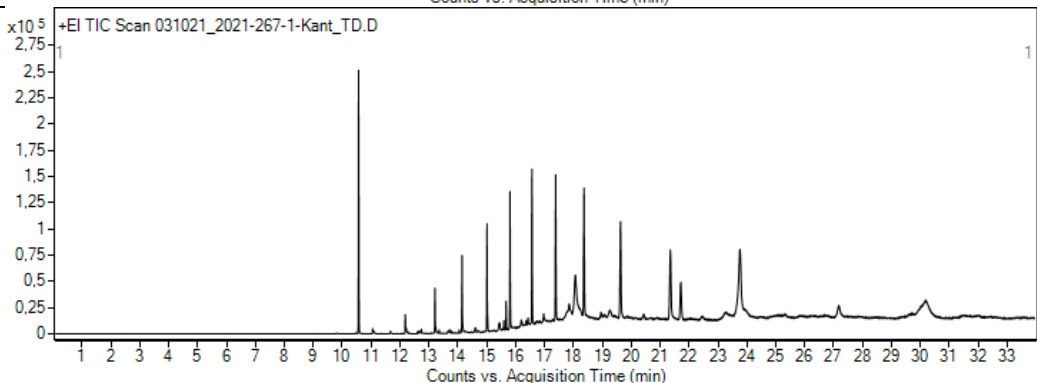
2021-250	Kjerne	 <p>+EI TIC Scan 031021_2021-250-Kjerne_TD.D</p>
	Kant	 <p>+EI TIC Scan 031021_2021-250-Kant_TD.D</p>
2021-251	Kjerne	 <p>+EI TIC Scan 031021_2021-251-1-Kjerne_TD.D</p>
	Kant	 <p>+EI TIC Scan 031021_2021-251-1-Kant_TD.D</p>
2021-252		Ingen prøve

2021-253	Kjerne	
	Kant	
2021-254		Ingen prøve
2021-255		Ingen prøve
2021-256		Ingen prøve
2021-257		Ingen prøve
2021-258	Kjerne	
	Kant	

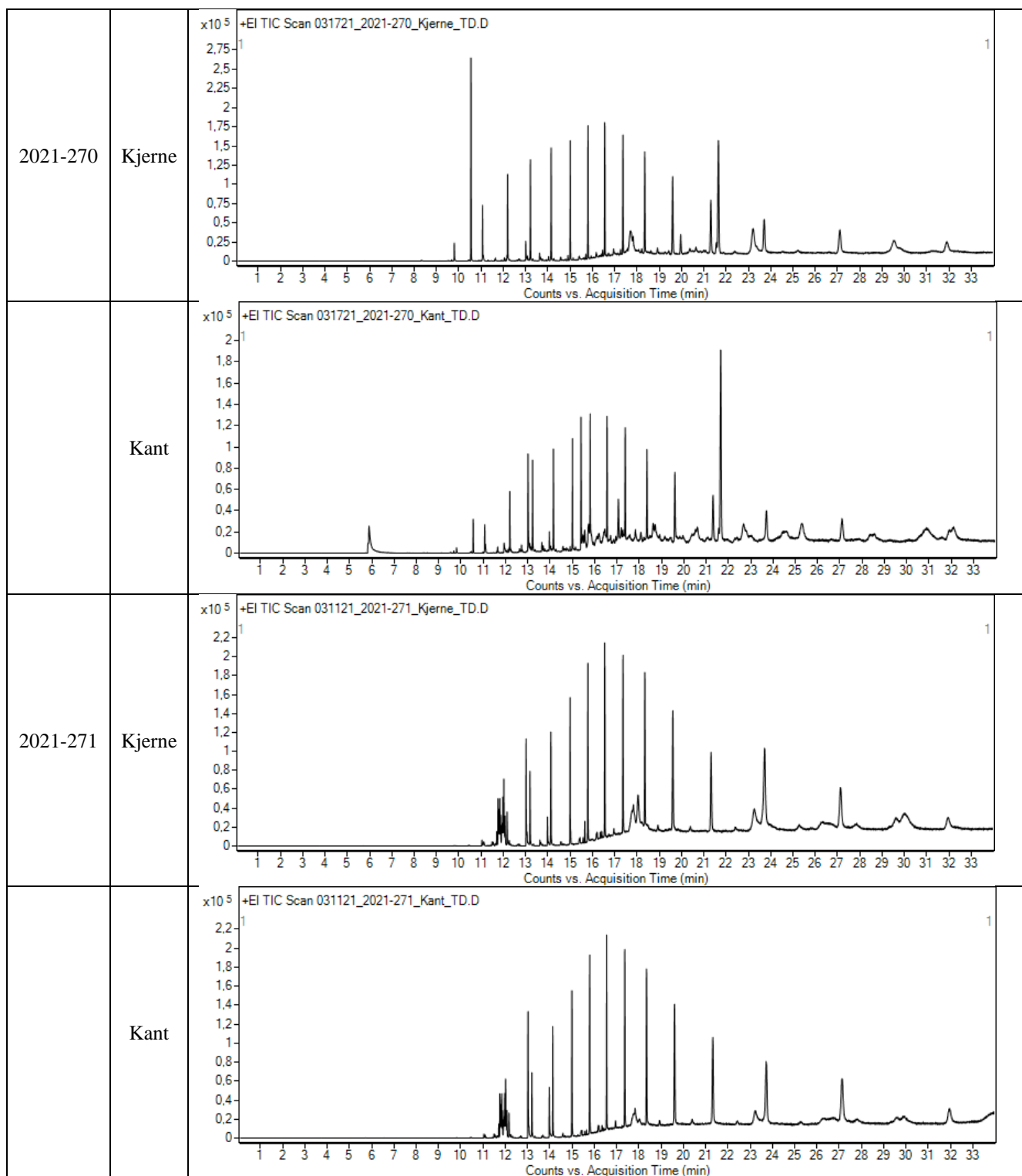
2021-259		
2021-260		
2021-261	Kjerne	
2021-262	Kjerne	

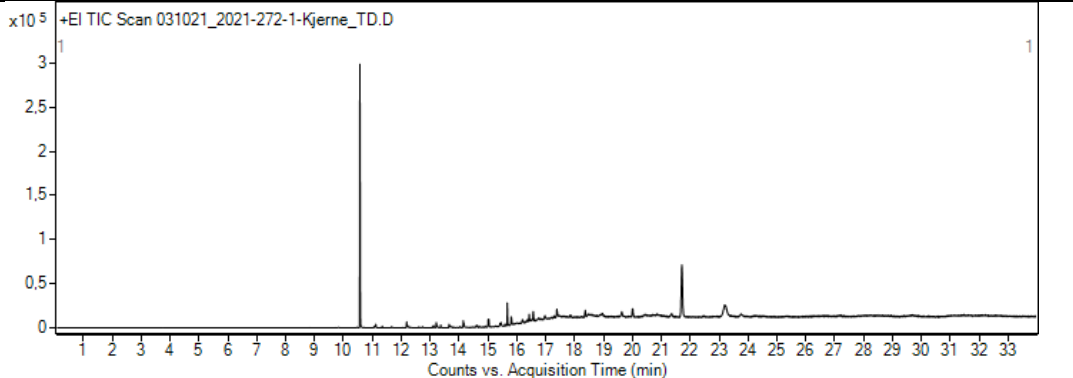
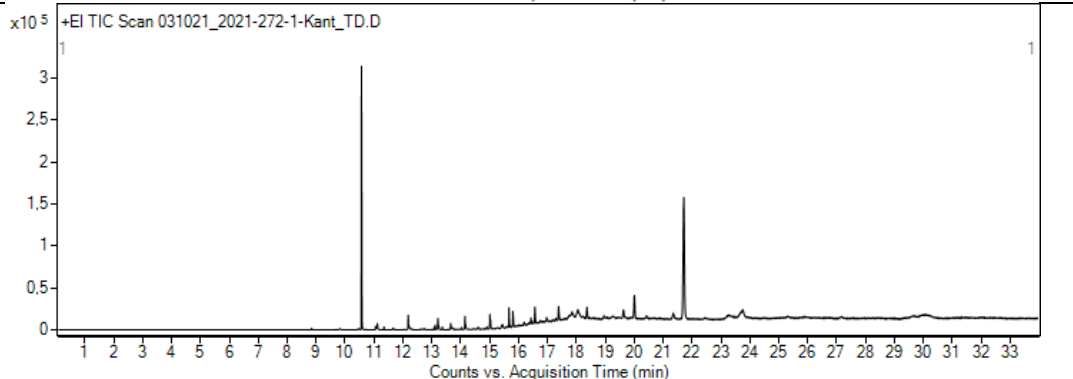
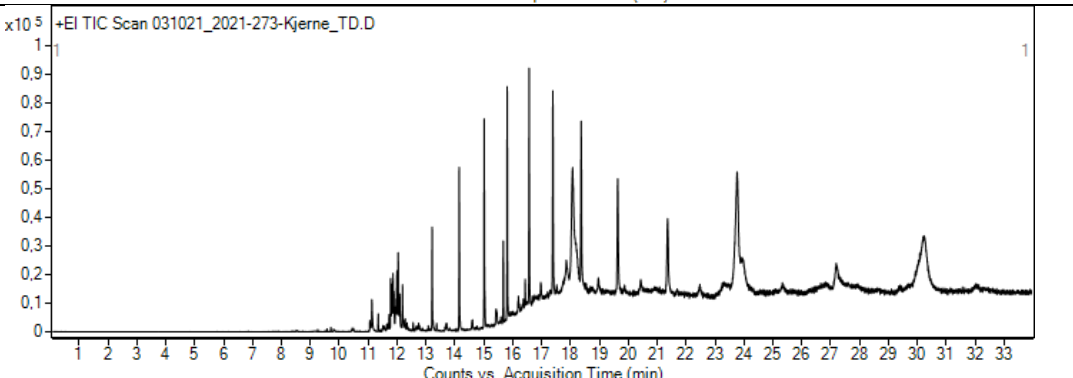
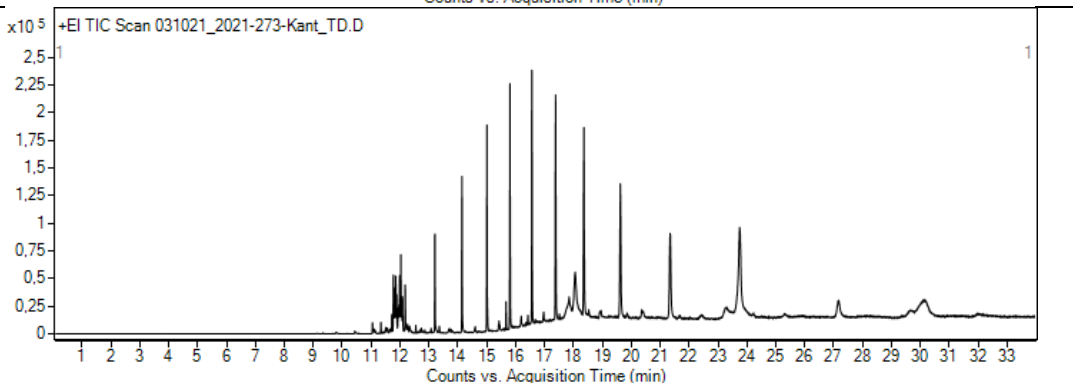
	Kant	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031121_2021-262_Kant_TD.D</p> 
2021-263	Kjerne	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031721_2021-263_Kjerne_TD.D</p> 
	Kjerne 2	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031121_2021-263_Kjerne_TD.D</p> 
	Kant	<p>x10⁴ +EI TIC Scan 031121_2021-263_Kant_TD.D</p> 

2021-264		<p>x10⁴ +EI TIC Scan 031121_2021-264_Kjerne_TD.D</p> 
2021-265	Kjerne	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031021_2021-265-Kjerne-2_TD.D</p> 
	Kjerne 2	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031021_2021-265-Kjerne_TD.D</p> 
	Kant	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031021_2021-265-Kant_TD.D</p> 

2021-266	Kjerne	 <p>+EI TIC Scan 031121_2021-266_Kjerne_TD.D</p> <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
	Kant	 <p>+EI TIC Scan 031121_2021-266_Kant_TD.D</p> <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
2021-267	Kjerne	 <p>+EI TIC Scan 031021_2021-267-1-Kjerne_TD.D</p> <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
	Kant	 <p>+EI TIC Scan 031021_2021-267-1-Kant_TD.D</p> <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>

2021-268	Kjerne	<p>+EI TIC Scan 031021_2021-268-Kjerne_TD.D</p>	1
	Kant	<p>+EI TIC Scan 031021_2021_268-Kant_TD.D</p>	1
2021-269	Kjerne	<p>+EI TIC Scan 031121_2021-269_Kjerne_TD.D</p>	1
	Kant	<p>+EI TIC Scan 031121_2021-269_Kant_TD.D</p>	1



2021-272	Kjerne	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031021_2021-272-1-Kjerne_TD.D</p>  <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
	Kant	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031021_2021-272-1-Kant_TD.D</p>  <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
2021-273	Kjerne	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031021_2021-273-Kjerne_TD.D</p>  <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>
	Kant	<p>x10⁵ +EI TIC Scan 031021_2021-273-Kant_TD.D</p>  <p>Counts vs. Acquisition Time (min)</p>

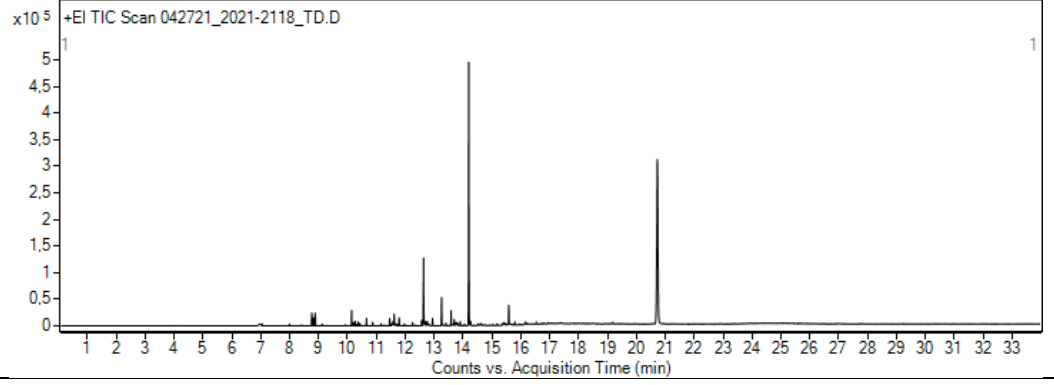
Tabell 21: Kromatogrammer fra termisk desorpsjon av pelletene fra Norge

SINTEF -ID	Kjerne/ Kant	Kromatogram
2020-5372	Kjerne	
	Kant	
2020-5416	Kjerne	
	Kant	

2020-6033	Kjerne	<p>+EI TIC Scan 031021_2020-6033-1-Kjerne_TD.D</p>
2020-6154	Kjerne	<p>+EI TIC Scan 031121_2020-6154_Kjerne_TD.D</p>
2021-274	Kjerne	<p>+EI TIC Scan 031121_2021-274_Kjerne_TD.D</p>
	Kant	<p>+EI TIC Scan 031121_2021-274_Kant_TD.D</p>

2021-2118

Kjerne



Vedlegg 6: Bruksanvisninger

Mini Sputter Coater- Manual

Gull

Forberedelser

1. Plasser prøven i prøvekammeret og sett løkket forsiktig på plass.
2. Sjekk at LEAK og VENT er lukket (med klokka).
3. Åpne argon-ventilen på veggen og still til ca. 0,5 bar.
4. Sett ønsket tid for pådamping.
5. Sett bryteren bak på ON, og bryteren foran på SPUTTER.

Utgassing av kammeret

6. Trykk på START PUMP, og la trykket reduseres 0,1 mbar.
7. Åpne deretter VENT til trykket øker til 0,5 til 1 mbar i 10-15 sek, steng av igjen og la trykket reduseres til 4×10^{-2} mbar.
8. Åpne LEAK. Når trykket begynner å øke, hold inne SET PLASMA og juster LEAK slik at strømmen settes til 18 mA. Slipp deretter SET PLASMA.

Start prosessen

9. Trykk START PROCESS. Prosessen stopper når antall bestemte sekunder har gått. Om tykkere lag ønskes, gjentas prosessen.
NB: Unngå å se direkte på det blå lyset!

Avslutt

10. Steng av LEAK.
11. Trykk START PUMP for å skru av pumpa.
12. Åpne VENT for å slippe inn luft i kammeret, og lukk den igjen når atmosfærisk trykk er oppnådd.
13. Åpne kammeret og fjern prøven. Obs! Kan være varm.

Vedlegg 7: Risikovurdering

Enhet/Institutt:	SINTEF Ocean / Institutt for materialteknologi	Dato opprettet:	10.02.2021
Ansvarlig linjeleder (navn):	Ina Merete Stuen	Sist revidert:	12.05.2021
Ansvarlig for aktiviteten som risikovurderes (navn):	Lisbet Sørensen, Lene Østby, Stina Marie Hov Andreassen, Ingeborg Antonsen Lysberg og John Marius Strømsnes		
Deltakere (navn):	Stina Marie Hov Andreassen, John Marius Strømsnes og Ingeborg Antonsen Lysberg		

Beskrivelse av den aktuelle aktiviteten, området mv.:

I samarbeid med SINTEF Ocean skal det analyseres plastpellets fra et utslipp knyttet til grunnstøttingen av et skip ved byen Durban i Sør-Afrika. I tillegg skal det analyseres pellets fra utslippet ved Esbjerg i februar 2020. Det skal brukes pyrolyse-gasskromatografi-massespektrometri (PY-GC-MS) og til termisk desorpsjon. Målet er å undersøke hvilke polymerer plasten er bygd opp av og hvilke tilleggsstoffer som er tilsatt plasten for å gi den ønskede egenskaper. Ytterligere skal det også vurderes om plasten som er samlet inn fra hhv. kysten av Sør-Afrika og Sør/sørøst-Norge kommer fra de respektive utslippene eller om noe av plasten kommer fra andre utslipp.

Aktivitet/arbeidsoppgave	Mulig uønsket hendelse	Eksisterende risikoreducerende tiltak	Vurdering av sannsynlighet (S)	Vurdering av konsekvens (K)				Risikoverdi (S x K)	Forslag til forebyggende og/eller korrigerende tiltak <i>Prioriter tiltak som kan forhindre at hendelsen inntreffer (sannsynlighetsreducerende tiltak) foran skjerpet beredskap (konsekvensreducerende tiltak)</i>	Restrisiko etter tiltak (S x K)
				<i>Vurder en konsekvenskategori om gangen. Menneske skal alltid vurderes.</i>						
			(1-5)	Menneske (1-5)	Øk/materiell (1-5)	Ytre miljø (1-5)	Omdømme (1-5)			
Py-GC-MS	Brannskade		1	2			1		Ikke ta på pyrolyseapparat. Vær oppmerksom på lab. Bruk sunn fornuft.	
Lab	Hørselsskade	Bruk av hørselsvern på gjeldende lab	1	2						
	Gasslekkasje	Sensorer og alarmsystemer	1		2					
	Kutte seg på skalpell	Nødvendig verneutstyr	1	1						
Optisk vurdering av plast	Kontaminering av prøve	Sunn fornuft	2		2				Vis forsiktighet og respekt for arbeidet	
SEM-mikroskopering	Migrene/slitne øyne/hodepine etc.	Opplæring, gode pauser	3	1						
	Ergonomi-relaterte problemer	God holdning, gode pauser	2	1						
	Strålingskade ved feil på instrument	Vedlikehold av instrument	1	2					Varsle hvis det oppdages feil	
UV-lys (sputter coating)	Øyeskader	Vernebriller. Ikke se på det blå lyset	1	2						
Lysmikroskopering	Migrene/slitne øyne/hodepine etc.	Gode pauser	3	1						
	Ergonomi-relaterte problemer	God holdning, gode pauser	2	1						
Korona	Isolasjon/karantene, varige mén	Gode smittevernsrutiner på SINTEF	1	3		3	2		Avstand, sosial distansering, generell forsiktighet	

Sannsynlighet vurderes etter følgende kriterier:

1 – Svært liten	2 – Liten	3 – Middels	4 – Stor	5- Svært stor
1 gang pr. 50 år eller sjeldnere Ergonomi/psykososialt: Ingen tilfeller	1 gang pr. 10 år eller sjeldnere Ergonomi/psykososialt: Ett enkelt tilfelle	1 gang pr. år eller sjeldnere Ergonomi/psykososialt: Enkelttilfeller	1 gang pr. måned eller sjeldnere Ergonomi/psykososialt: Periodevis	Daglig – hver uke Ergonomi/psykososialt: Kontinuerlig

Konsekvens vurderes etter følgende kriterier:

Gradering	Menneske	Ytre miljø	Økonomi/materiell	Omdømme
5 – Svært alvorlig	Død eller uførhet/ varig nedsatt funksjonsevne	Svært langvarig og ikke reversibel skade	Drifts- eller aktivitetsstans > 1 år	Troverdighet og respekt betydelig og varig svekket
4 – Alvorlig	Alvorlig skade/ belastning som krever medisinsk behandling. Mulig uførhet/ varig nedsatt funksjonsevne.	Langvarig skade Lang restitusjonstid	Driftsstans > ½ år Aktivitetsstans opptil 1 år	Troverdighet og respekt betydelig svekket
3 – Moderat	Alvorlig skade/ belastning som krever medisinsk behandling. Lang restitusjonstid.	Mindre skade og lang restitusjonstid	Drifts- eller aktivitetsstans < 1 måned	Troverdighet og respekt svekket
2 – Liten	Skade/ belastning som krever medisinsk behandling. Reversibel skade. Kort restitusjonstid.	Mindre skade og kort restitusjonstid	Drifts- eller aktivitetsstans < 1 uke	Negativ påvirkning på troverdighet og respekt
1 – Svært liten	Mindre skade/ belastning som krever enkel behandling. Reversibel skade/ belastning. Kort restitusjonstid.	Ubetydelig skade og kort restitusjonstid	Drifts- eller aktivitetsstans < 1 dag	Liten påvirkning på troverdighet og respekt

Risikoverdi = Sannsynlighet x Konsekvens:

KONSEKVENNS	5 – Svært alvorlig	5	10	15	20	25
	4 – Alvorlig	4	8	12	16	20
	3 – Moderat	3	6	9	12	15
	2 – Liten	2	4	6	8	10
	1 – Svært liten	1	2	3	4	5
		1 - Svært liten	2 - Liten	3 - Middels	4 - Stor	5 - Svært stor
SANNSYNLIGHET						

Fargene angir grad av risiko:

Rød		Uakseptabel risiko. Tiltak skal gjennomføres.
Gul		Middels risiko. Tiltak skal vurderes.
Grønn		Akseptabel risiko. Tiltak kan vurderes

Vedlegg 8: Populærvitenskapelig artikkel



Norwegian University of
Science and Technology



Hvor kommer mikroplasten fra?

Alle har et forhold til plast. Vi omgir oss med det på alle kanter- hver dag. Det finnes i stort sett alt vi har i kjøleskapet, i elektronikken vår, bilene våre, og ja- selv i kosmetikken vår [1]. Men hva er egentlig plast?

«Plast» er en fellesbetegnelse på syntetiske polymerer [2]. Det vil si at de ikke finnes naturlig, og må produseres kunstig. Plasten produseres fra råolje og ulike tilsetnings-stoffer [3]. Deretter blir plasten formet til alt fra emballasje og møbler, til tannbørster og munnbind [4]. Før de ferdige produktene lages, blir plasten produsert i form av små pellets. Dette gjør transporten av plast enklere, men det kommer ikke uten utfordringer [3].

Utslipp av nyproduserte plastpellets er en av de mest utbredte kildene til plast-forurensing til havs [5]. Pellets er små plastskiver med diameter på under 5 mm [3]. Når pelletene blir sluppet ut i havet, kan det ha negative effekter på marine økosystem [6]. Det er derfor viktig å vite hvor plasten kommer fra. Dette kan gjøres ved hjelp av kildesporing. Men hvordan kan dette gjennomføres i praksis?

I samarbeid med Universitetet i Stellenbosch, Universitetet i Western Cape og den uavhengige organisasjonen WildOceans jobber SINTEF Ocean med prosjektet FORTRAN. Gjennom dette 4-årige prosjektet skal det undersøkes hvordan mikroplast transporteres og brytes ned i havet [7].

Et av utslippene det fokuseres på i dette prosjektet er utslippet i Durban i 2017.

I oktober 2017 grunnstøtte et skip utenfor den sørafrikanske havnebyen Durban. Dette førte til at omtrent 49 tonn plastpellets av typen polyetylen (PE) gikk tapt i havet.

Det ble raskt igangsatt tiltak for å rydde opp, men det viste seg tidlig at havstrømmene kunne frakte pelletene lange distanser over kort tid. Opprydningsprosessen har derfor vært svært krevende og tatt lang

tid. Men hvordan kunne man vite at plasten som blir ryddet opp kommer fra dette utslippet?

Et annet stort utslipp av plastpellets er utslippet utenfor Esbjerg i 2020. I februar 2020 gikk det hull på en kontainer på lasteskipet Trans Carrier utenfor Esbjerg i Danmark. Omtrent 13 tonn pellets gikk tapt, og mye av dette skylte i land i Norge. Disse pelletene kan sammenliknes med en referanseprøve fra et politibeslag som ble gjort om bord skipet. Pelletene fra dette utslippet besto av polypropylen (PP)

Ved å analysere de innsamlede pelletene vil man kunne sammenlikne blant annet type polymer, utseende og tilsetningsstoffer i plasten. Dette kan videre benyttes til å anslå hvilke ulike pellets som kommer fra samme kilde. Bildet under viser hvordan en prøve kan se ut.

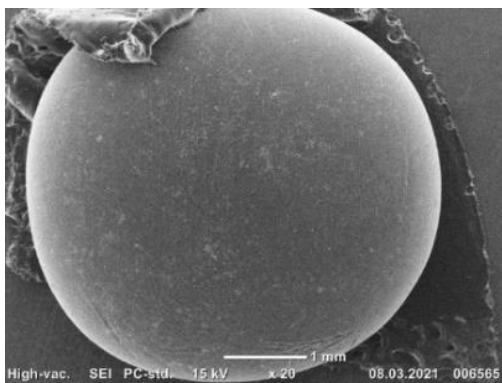


Figur 1: Eksempel på hvordan en prøve kan se ut

Fra figur 1 kan det sees at det er store variasjoner i pellets innad i hver enkelt prøve. Det gjelder da å velge ut pellets som passer til beskrivelsen av pelletene fra utslippet – slik at det kan bestemmes om disse er fra samme utslipp. Dette er en sårbar måte å velge pellets på da det kan være variasjoner i prøven som ikke kan sees med det blotte øyet. Det blir derfor grovt valgt ut pellets før man ser nærmere på pelletene i et kraftig mikroskop, sveipelektronmikroskopet (SEM). SEM kan gi svært klare bilder

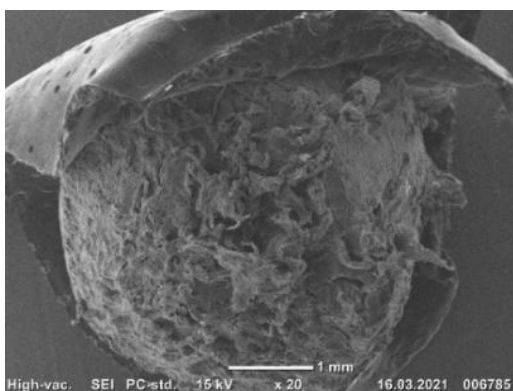
av overflaten på prøver og derfor også vise hvordan pelletene har blitt brutt ned [8].

Ved hjelp av SEM kunne det observeres både kjemisk og mekanisk nedbrytning på platen. Kjemisk nedbrytning kommer av at polymeren som pelleten består av reagerer med omgivelsene. Den mekaniske nedbrytningen skjer når sand og stein for eksempel skraper eller lager hakk i overflaten på pelleten [9]. I bildene under kan man se eksempler på hvordan ulik type degradering av plastpellets vil se ut. Figur 2 viser et eksempel på en pellet med lite tegn til nedbrytning:



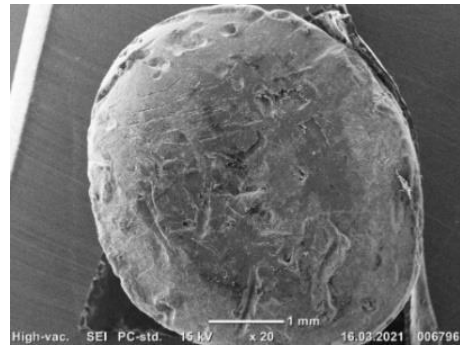
Figur 2: Pellet med lite tegn til nedbrytning

Pelleten i figur 3 viser derimot tegn til kjemisk nedbrytning. Dette kan sees fra at det virker tilfeldig hvor nedbrytningen har skjedd, og at det ikke er noen hakk eller fordypninger med harde kanter.



Figur 3: Pellet med tegn til kjemisk nedbrytning

Pelleten i figur 4 viser tegn til mekanisk nedbrytning. Den mekaniske nedbrytningen kommer fram gjennom at det er tydelige hakk i pelleten, og det er noen områder hvor den ser helt upåvirket ut.



Figur 4: Pellet med tegn til mekanisk nedbrytning

Pelletene samlet inn i Norge så alle veldig like ut, både ved første øyekast og når de ble analysert ved bruk av SEM. Ved analyser av hvilken type polymer pelletene (samlet inn i Norge) besto av viste det seg at alle pelletene besto av samme type polymer som referanse-prøven fra skipet utenfor Esbjerg. Det var også mange av de samme tilsetningsstoffene som var tilsatt. Dette samlet tydet på at disse pelletene som ble funnet langs den sørøstlige kysten av Norge alle stammet fra utslippet i Esbjerg.

Pelletene samlet inn langs kysten av Sør-Afrika varierte derimot veldig i utseende og i hvor degraderte de var. Ved analyser av hvilken type polymer pelletene som ble samlet inn i Sør-Afrika besto av viste det seg at mesteparten besto av samme type, men det var noen som besto av en annen. Det var heller ikke de samme tilsetningsstoffene i alle. Dette gjorde at det ikke kunne konkluderes med at alle pelletene som ble undersøkt kom fra utslippet i Durban. Det tyder heller på at pelletene som ble samlet inn kom fra flere utslipp enn bare ett. Ved videre analyser ble det oppdaget at pelletene samlet inn i Sør-Afrika kom fra minst tre ulike utslipp, i tillegg til utslippet i Durban. Når de andre utslippene har hendt er ikke godt og si, men med å videreutvikle denne typen analyser kan det forhåpentligvis være mulig å identifisere opphavskilden til plastpellets i havet litt lettere.

Referanser:

- [1] C. Guerranti, T. Martellini, G. Perra, C. Scopetani, A. Cincinelli. (2019). Microplastics in cosmetics: Environmental issues and needs for global bans. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, Vol. 68, 75-79, <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.03.007>
- [2] Bruice, P.Y., *Essential Organic Chemistry*. 3 ed. 2016, Essex: Pearson
- [3] Marint miljø. (2021). Hva er plastpellets? Hentet fra: <https://www.marintmiljo.no/artikkel/hva-er-plastpellets/>
- [4] Nofima. (2019). 5 ting du burde vite om plast. Hentet fra: <https://nofima.no/verdt-a-vite/5-ting-du-ikke-visste-om-plast/>
- [5] Rodrigues, A., et al., Colonisation of plastic pellets (nurdles) by *E. coli* at public bathing beaches. *Marine Pollution Bulletin* (2019) **139**: p. 376-380.
- [6] Booth, A. M. & Halsband, C. (2020). Ecological Impacts of Particulate Plastics in Marine Ecosystems. *Particulate Plastics*
- [7] SINTEF. *FORTTRAN*. 2020; Available from: <https://www.sintef.no/prosjekter/2019/fortran/>
- [8] Khursheed, A. (2011). *Scanning electron microscope optics and spectrometers*. Singapore: World Scientific Pub. Co.
- [9] Grassie, N & Scott, G. (1985). *Polymer Degradation and Stabilisation*. Cambridge: Cambridge University Press